

Replaced By  
Article 19

SHUSAKU YAMAMOTO

FIFTEENTH FLOOR  
CRYSTAL TOWER  
1-2-27 SHIROMI  
CHUO-KU, OSAKA  
540-6015, JAPAN

Patent Prosecution, Trademark,  
Opinion, Licensing & Litigation.

PHONE: +81-6-6949-3910  
FACSIMILE G3: +81-6-6949-3915  
+81-6-6949-3916  
+81-6-6949-6151  
G4: +81-6-6910-3056  
E-MAIL: shupatnt@shupat.gr.jp

Via Facsimile

March 19, 2001

PCT Operations Department  
The International Bureau of WIPO  
34 chemin des Colombettes  
1211 GENEVA 20  
SWITZERLAND

"Amendment of the claims under Article 19(1)(Rule 46)"

RE: International Application No. PCT/JP00/06587  
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.  
Agent: YAMAMOTO Shusaku  
International Filing Date: September 25, 2000  
Our Ref: F5-00PCT666/P23869-P0

Dear Sirs:

The applicant, who received the International Search Report relating to the above identified International Application transmitted on January 23, 2001, hereby files an amendment under Article 19(1) as set forth in the attached sheets.

Further, the Applicant hereby adds claims 71-76 and retains claims 1-70 unchanged.

SHUSAKU YAMAMOTO

March 19, 2001

PCT Operations Department  
The International Bureau of WIPO

Page 2

Since the International Application was filed in the Japanese Language, the above documents are also in the Japanese Language.

Sincerely yours,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Shusaku Yamamoto', with a long horizontal stroke extending to the right.

Shusaku Yamamoto

SY/am  
Encls.

Attachment:  
(1) Amendment under Article 19(1)

3 Sheets

a first step of forming the nitride by nitriding a prescribed metal material in a nitrogen atmosphere; and  
a second step of oxidizing the nitride in an oxygen atmosphere.

5

66. A method for producing a metal insulating film according to claim 65, wherein the prescribed metal material is at least one of Al, B and In.

10

67. A method for producing a metal insulating film according to claim 65, wherein at least one of the first step and the second step is performed a plurality of times.

15

68. A method for producing a metal insulating film including at least one M-N film and at least one M-O film where M is a prescribed metal element, N is a nitrogen element, and O is an oxygen element, the method comprising:

20

a first step of forming the at least one M-N film by nitriding the metal element in a nitrogen atmosphere; and

a second step of forming the at least one M-O film by oxidizing the metal element in an oxygen atmosphere.

25

69. A method for producing a metal insulating film according to claim 68, wherein the prescribed metal element is at least one of Al, B and In.

30

70. A method for producing a metal insulating film according to claim 68, wherein at least one of the first step and the second step is performed a plurality of times.

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/24289 A1

(51) 国際特許分類: H01L 43/08, 43/12,  
G11C 11/15, H01L 27/105

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06587

(22) 国際出願日: 2000年9月25日 (25.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/272379 1999年9月27日 (27.09.1999) JP  
特願2000/66532 2000年3月10日 (10.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市  
大字門真1006番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小田川明弘 (ODA-  
GAWA, Akihiro) [JP/JP]; 〒631-0032 奈良県奈良市宮  
蒲池北3-10-7-404 Nara (JP). 平本雅祥 (HIRAMOTO,

Masayoshi) [JP/JP]; 〒630-0243 奈良県生駒市俄口町  
1863-2 Nara (JP). 松川 望 (MATSUKAWA, Nozomu)  
[JP/JP]; 〒631-0015 奈良県奈良市学園朝日元町一丁  
目498-2 高木マンション1-101 Nara (JP). 足立秀明  
(ADACHI, Hideaki) [JP/JP]; 〒573-0171 大阪府枚方市  
北山一丁目52-4 Osaka (JP). 榊間 博 (SAKAKIMA,  
Hiroshi) [JP/JP]; 〒610-0352 京都府京田辺市花住坂  
20-19 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山本秀策 (YAMAMOTO, Shusaku); 〒540-  
6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリス  
タルタワー15階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

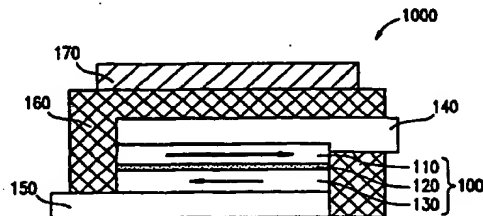
添付公開書類:

— 国際調査報告書  
— 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MAGNETORESISTANCE EFFECT MEMORY DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 磁気抵抗効果記憶素子およびその製造方法



(57) Abstract: A magnetoresistance effect memory device comprising a first ferromagnetic film, a second ferromagnetic film, a first nonmagnetic film formed between the first and second ferromagnetic films, a first conductive film adapted to produce a magnetic field for reversing the magnetization of at least one of the first and second ferromagnetic films and not in electrical contact with the films, and second and third conductive films for applying current to the first and second ferromagnetic films and the first nonmagnetic film, wherein the characteristics of reverse of the magnetization of the first ferromagnetic film with respect to a magnetic field are different from these of the second one, and the first nonmagnetic film contains at least a nitride.

[続葉有]

TOP SECRET

WO 01/24289 A1



---

(57) 要約:

本発明の磁気抵抗効果記憶素子は、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、第1強磁性膜と第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、第1強磁性膜および第2強磁性膜の少なくとも一方を磁化反転させる磁界を発生し、第1強磁性膜および第2強磁性膜と電氣的に接していない第1導電膜と、第1強磁性膜、第1非磁性膜および第2強磁性膜に電流を流す、第2導電膜および第3導電膜と、を備え、第1強磁性膜と第2強磁性膜とは、磁界に対する磁化反転の特性が異なり、第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含む。

## 明 細 書

## 磁気抵抗効果記憶素子およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、磁気抵抗効果（以下、MRと称す）を利用した素子に関し、特に、微細な形状の磁気抵抗効果素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、微細な形状の磁気抵抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密度磁気抵抗効果記憶デバイスに関する。

10

## 背景技術

15

磁気抵抗効果（MR）膜を用いた固体記憶デバイス（MRAM）は、L. J. Schweeの、Proc. INTERMAG Conf. IEEE Trans. on Magn. Kyoto (1972) 405. によって提案され、記録磁界発生用の電流線であるワード線とMR膜を用いた読み出し用のセンス線より成る構成の様々なタイプのMRAMが研究されている。このような研究の例として、A. V. Pohmらの、IEEE Trans. on Magn. 28 (1992) 2356. が挙げられる。これらの記憶デバイスには、一般的にMR変化率が2%程度の異方性MR効果（AMR）を示すNiFe膜等が使用され、出力される信号値の向上が課題であった。

20

25

非磁性膜を介して交換結合した磁性膜より成る人工格子膜が、巨大磁気抵抗効果（GMR）を示すことが、M. N. Baibichら、Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472. に記述されている。また、GMR膜を用いたMRAMの提案が、K. T. M. Ranmuthuら、IEEE Trans. on Magn. 29 (1993) 2593. によってなされている。しかしながら、この反強磁性交換結合をした磁性膜より成るGMR膜は、大きなMR変化

率を示すものの、AMR膜に比べ大きな印加磁界を必要とし、大きな情報記録および読み出し電流を必要とする問題点がある。

上記の交換結合型GMR膜に対して、非結合型GMR膜としてはスピンバルブ膜があり、反強磁性膜を用いたものが、B. Dienyら、J. Magn. Magn. Mater. 93 (1991) 101. に記述されている。また、(半)硬質磁性膜を用いたものが、H. Sakakimaら、Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1668. に記述されている。これらは、AMR膜と同様の低磁界で、かつAMR膜より大きなMR変化率を示す。また、反強磁性膜あるいは硬質磁性膜を用いたスピンバルブ型を用いたMRAMにおいて、記憶素子が非破壊読み出し特性 (NDRO) を有することを示すものが、Y. Irieら、Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L415. に記述されている。

上記のGMR膜の非磁性膜はCu等の導体膜であるが、非磁性膜に $Al_2O_3$ やMgO等の酸化物絶縁膜を用いたトンネル型GMR膜 (TMR) の研究も盛んとなり、このTMR膜を用いたMRAMも提案されている。

GMR膜で膜面に垂直に電流を流した場合のMR効果 (CPPMR) の方が膜面に平行に電流を流した場合のMR効果 (CIPMR) より大きいことが知られている。また、更にTMR膜はインピーダンスが高いため、TMR膜を用いることにより大きな出力が得られることが期待される。

しかし、TMR膜におけるトンネル接合においては、素子の微細化に伴って素子の接合インピーダンスが次第に大きくなるという問題がある。

トンネル接合で構成されるメモリセルの大きさがサブミクロン程度になると、接合インピーダンスが非常に高くなり、信号を読みとれなくなってしまうため、望ましい接合抵抗を提供可能なトンネル絶縁体が望まれる。

また、トンネル接合素子に於いて、トンネル接合界面での散乱が強いと好ましい素子特性が得られないことから、接合界面の状態は接合特性を大きく左右する

といえる。

従来のTMR膜においては、非磁性絶縁層として $Al_2O_3$ を用いてトンネル接合を構成するのが一般的である。このような非磁性絶縁層は、良好な絶縁特性を得るために、金属Al膜の自然酸化あるいはプラズマ酸化により作製される。

5       しかしながら、上記の様な作製法では、非磁性層中に金属層と絶縁層とが混在してしまう可能性、および強磁性体層にも酸化がおよぶことにより不要な絶縁層が生成されてしまう可能性があり、これらの欠点はトンネル特性を劣化させてしまう要因となってしまう。

10       また、トンネル接合素子の微細化にともなって要求されるトンネル接合素子の低抵抗化（あるいは低インピーダンス化）にとっても、非磁性絶縁層として $Al_2O_3$ を用いたトンネル接合では、トンネル接合抵抗を $10\Omega\mu m^2$ 以下に作製することは大変困難である。

15       本発明は、上記のような課題を鑑みて成されたものであり、トンネル接合抵抗が低減され、且つ理想的なトンネル接合界面を有する磁気抵抗素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、磁気抵抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密度磁気抵抗効果記憶デバイスを提供することを目的とする。

#### 発明の開示

20       本発明の磁気抵抗効果記憶素子は、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方を磁化反転させる磁界を発生し、上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜と電気的に接していない第1導電膜と、上記第1強磁性膜、上記第1非磁性膜および上記第2強磁性膜に電流を流す、第2導電膜および第3導電膜と、を備え、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜と  
25       は、上記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、上記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含み、そのことにより上記目的が達成される。



上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含んでもよい。

上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が、FeおよびCの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含んでもよい。

5 上記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方が窒化物を含んでもよい。

上記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方がTiNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜の厚さが0.5nm～4nmであってもよい。

上記第1非磁性膜がAlNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜がBNを含んでもよい。

10 上記第1非磁性膜がInNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜は、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を上記窒化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含んでもよい。

上記第1非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成されてもよい。

15 上記第1非磁性膜が酸化物を更にも含む。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

20 上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

25 上記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1非磁性膜の粒界部においては主としてM-Oを含んでもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、

上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1非磁性膜内にM-Oが分散して含まれていてもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜が、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含んでもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、上記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において上記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれても

よい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

5 本発明のMRAMデバイスは、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の上記第1導電膜、複数の上記第2導電膜および複数の上記第3導電膜が、それぞれ所定の方向に配置される。

10 本発明の磁気抵抗効果記憶素子は、複数の積層構造と、上記複数の積層構造の間にそれぞれ形成された少なくとも1つの第1の非磁性膜と、上記複数の積層構造に電流を流す第1の導電膜および第2の導電膜とを備える、磁気抵抗効果記憶素子であって、上記複数の積層構造のそれぞれが、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜との間に形成された第2非磁性膜とを備え、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜とは、上記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、上記磁気抵抗効果記憶素子は、上記複数の積層構造に含まれる複数の上記第1強磁性膜および複数の上記第2強磁性膜の内の少なくとも1つを  
15 磁化反転させる磁界を発生し、上記複数の第1強磁性膜および上記複数の第2強磁性膜と電氣的に接していない第3導電膜を更に備え、上記複数の積層構造に含まれる複数の上記第2非磁性膜の内の少なくとも1つが、少なくとも窒化物を含み、そのことにより上記目的が達成される。

20 上記複数の第1強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっているもよい。

上記複数の第2強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっているもよい。

上記複数の第1強磁性膜および上記複数の第2強磁性膜の内の少なくとも1つが窒化物を含んでもよい。

25 上記複数の第1強磁性膜および上記複数の第2強磁性膜の内の少なくとも1つが、FeおよびCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含んでもよい。

上記第1導電膜および上記第2導電膜の少なくとも一方が窒化物を含んでもよい。

上記第1導電膜および第2導電膜の少なくとも一方がTiNを含んでもよい。

5 上記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を上記窒化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含んでもよい。

上記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、非磁性金属を窒化させることにより形成されてもよい。

上記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、酸化物を含んでもよい。

10 本発明のMRAMデバイスは、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の上記第1導電膜、複数の上記第2導電膜および複数の上記第3導電膜が、それぞれ所定の方向に配置される。

本発明の磁気抵抗効果素子は、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜とを備え、上記第1  
15 強磁性膜と上記第2強磁性膜とは、上記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、上記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含み、そのことにより上記目的が達成される。

上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含んでもよい。

20 上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が、FeおよびCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含んでもよい。

上記第1非磁性膜の厚さが0.5nm~4nmであってもよい。

上記第1非磁性膜がAlNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜がBNを含んでもよい。

25 上記第1非磁性膜がInNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜は、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属

元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を上記窒化物中に含まれる酸素元素とする  
とき、少なくともM-N-(O)を含んでもよい。

上記第1非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成されてもよい。

上記第1非磁性膜が酸化物を更に含んでもよい。

- 5 本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

10 上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1非磁性膜の粒界部においては主としてM-Oを含んでもよい。

- 15 本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

20 上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含する。

上記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1非磁性膜内にM-Oが分散して含まれていてもよい。

- 25 本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより

形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

- 5      本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜が、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含んでもよい。

- 10      本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において上記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程とを包含する。

- 15      上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

- 20      本発明の製造方法は、金属絶縁膜の製造方法であって、上記金属絶縁膜は少なくとも窒化物を含み、窒素雰囲気中において所定の金属を窒化させることにより窒化物を形成する第1の工程と、上記窒化物を、酸素雰囲気中において酸化させる第2の工程とを包含する。

上記所定の金属元素は、Al、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素であってもよい。

- 25      上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、金属絶縁膜の製造方法であって、上記金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、上記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において上記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程とを包含する。

上記所定の金属元素は、Al、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素であってもよい。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明は、非磁性絶縁層に窒素物を、あるいは磁性層も共に窒化物を用いることを特徴とし、トンネル接合抵抗が低減され、且つ理想的なトンネル接合界面を有する磁気抵抗素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、磁気抵抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密度磁気抵抗効果記憶デバイスが提供される。

特に、本発明においては、非磁性絶縁層を窒化物および酸化物の組み合わせにより構成する事により、窒化物非磁性絶縁層の有する低いトンネル接合抵抗のメリットを利用できる。また、作製条件のずれによって生じやすい非磁性層の窒化の不完全な部分を酸化させ、窒化の不完全な部分を高抵抗化させることで、リーク伝導路あるいはホッピング伝導路の出現を防ぐことができる。また、窒化と酸化を複数回繰り返して非磁性絶縁層を作製することにより、トンネル特性の制御性をより向上させる事ができる。

本発明によれば、非磁性絶縁層に $Al_2O_3$ 単体を用いたトンネル接合抵抗と同等の低い接合抵抗を、より厚い非磁性絶縁層にて実現することができる。したがってMR素子の製造が容易になり、集積性が求められる記憶素子などにおける特性均一性に優位性を発揮することができる。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図 2 A および図 2 B は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の動作原理を示す図である。

図 3 は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図 4 A、図 4 B および図 4 C は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の動作原理を示す図である。

図 5 A は本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスを示す上面図である。

図 5 B は本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスの一部を示す斜視図である。

図 5 C は本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスの一部を示す断面図である。

図 6 A は本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子を示す断面図である。

図 6 B は本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスの一部を示す斜視図である。

図 7 は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図 8 A、図 8 B、図 8 C および図 8 D は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図 9 A および図 9 B は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の動作を示す図である。

図 10 A および図 10 B は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の動作を示す図である。

図 11 は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の製造方法を示すフローチャートである。



図 1 2 A および図 1 2 B は、本発明の実施の形態における M R 素子部の特性を示すグラフである。

図 1 3 A および図 1 3 B は、本発明の実施の形態における窒化物膜を示す断面図である。

5 図 1 4 は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の製造方法を示すフローチャートである。

図 1 5 A、図 1 5 B および図 1 5 C は、本発明の実施の形態における金属絶縁膜を示す断面図である。

10 図 1 6 A および図 1 6 B は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図 1 7 は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の電流－電圧特性を示すグラフである。

図 1 8 A および図 1 8 B は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の動作を示す図である。

15 図 1 9 A は、本発明の実施の形態における M R A M デバイスを示す斜視図である。

図 1 9 B は、本発明の実施の形態における M R A M デバイスを示す上面図である。

20 図 2 0 A は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果ヘッドを示す斜視図である。

図 2 0 B は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果ヘッドを示す断面図である。

図 2 1 A は、本発明の実施の形態における磁気ディスク装置を示す上面図である。

25 図 2 1 B は、本発明の実施の形態における磁気ディスク装置を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

(実施の形態1)

図1に本発明の実施の形態1における磁気抵抗効果記憶素子1000の断面図を示す。

磁気抵抗効果記憶素子1000は、硬質磁性膜を用いたスピバルブ型（以下ではHMスピバルブ型と呼ぶ）磁気抵抗効果記憶素子である。

磁気抵抗効果記憶素子1000においては、硬質磁性膜110（第2の強磁性膜）と、非磁性絶縁膜120と、軟磁性膜130（第1の強磁性膜）とによりMR素子部100が形成される。軟磁性膜130は硬質磁性膜110よりも外部磁界に対して磁化回転し易い。MR素子部100は、センス線およびビット線を構成する導電膜140および150に接続される。また、ワード線を構成する導電膜170が絶縁膜160を介してMR素子部100上部に設けられている。

本発明の説明において、図示される各磁性膜中に示される矢印は、各磁性膜のそれぞれの磁化方向の一例を示している。ただし、各磁性膜の磁化方向は、図示される方向に限定されず、様々な実施の形態において変化し得るものであり、また、書き込み動作および読み出し動作において変化し得る。

磁気抵抗効果記憶素子1000においては、導電膜170（ワード線）を流れる電流によって発生する磁界により、硬質磁性膜110を磁化反転させ情報を書き込む。情報の読み出しは、硬質磁性膜110の磁化反転を起こさずに、軟磁性膜130のみを磁化反転させることにより行う。また、導電膜170のみでなく、導電膜140または150（センス線）にも電流を流して磁界を発生させても良い。この場合には、導電膜170と140（150）とにより構成されるそれぞれの配線は、直交する関係にあることが好ましい。

このような書き込みおよび読み出し動作を行うことにより、磁気抵抗効果記憶素子1000は、非破壊読み取り（NDRO）が可能となる。また、この場合、

磁化反転させるための磁界のしきい値として、硬質磁性膜 1 1 0 および軟磁性膜 1 3 0 のそれぞれの保磁力に対応する記録用しきい値  $H_h$  と読み出し用しきい値  $H_s$  の 2 つが必要となる。

図 2 A および図 2 B に、HM スピンバルブ型である磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 の動作原理を示す。磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 への信号の記録は、図 2 A に示すように、導電膜 1 7 0 に正のパルス電流 5 0 1 または負のパルス電流 5 0 2 を流し、硬質磁性膜 1 1 0 の  $H_h$  を越える磁界を硬質磁性膜 1 1 0 に印加し、硬質磁性膜 1 1 0 を磁化反転させ、硬質磁性膜 1 1 0 の磁化方向により “1” または “0” の信号を記録することにより行われる。

記録された信号の読み出しは、導電膜 1 4 0 および 1 5 0 (図 1) に定電流を流した状態で、導電膜 1 7 0 に弱電流パルスを通し、軟磁性膜 1 3 0 の  $H_s$  以上、硬質磁性膜 1 1 0 の  $H_h$  以下の磁界を発生させ、軟磁性膜 1 3 0 が磁化反転するか否かを判別することにより行われる。この場合、導電膜 1 4 0 および 1 5 0 を通じてモニターされた MR 素子部 1 0 0 の抵抗値の変化により、“1” または “0” の記憶状態が識別される。

例えば、図 2 A に示される “1” および “0” の記憶状態において、正のパルス電流 5 0 1 と同様のパルス電流を導電膜 1 7 0 に流した場合は、記憶状態 “1” の 磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 に対しては抵抗値の変化はなく、また、記憶状態 “0” の 磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 に対しては抵抗値が増加する。そして、反対に、負のパルス電流 5 0 2 と同様のパルス電流を導電膜 1 7 0 に流した場合は、抵抗値の変化は上記と逆になる。

更に、図 2 B に示すように正→負のパルスを組み合わせたパルス電流 5 0 3 (ただし、パルス電流 5 0 3 の大きさは、硬質磁性膜 1 1 0 の磁化反転を起こさず、軟磁性膜 1 3 0 のみを磁化反転させ得るものである) を流した場合、記憶状態が “1” の 磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 に対しては、抵抗変化は零→正となるので、変化率 ( $\Delta R_1 / \Delta t$ ) は正となり、反対に記憶状態が “0” の

磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 に対しては、抵抗の変化率 ( $\Delta R_1 / \Delta t$ ) は負になる。

上記のような動作原理で、磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 から信号の読み出しが可能となる。磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 のような HM スピンバルブ型記憶素子において特徴的なことは、硬質磁性膜 1 1 0 の磁化状態は読み出し中は不変であるので、NDRO が可能となることである。

なお、硬質磁性膜 1 1 0 の代わりに半硬質磁性膜が用いられても良い。

また、硬質磁性膜 1 1 0 および軟磁性膜 1 3 0 とが逆に配置されていてもよい。特に、導電膜 1 7 0 を用いての磁界印加を効率的に行うためには、自由層として用いる軟質磁性膜 1 3 0 は、導電膜 1 7 0 に、より近接して配置するのが好ましい。

また、本実施の形態では、定電流印加の下での抵抗値変化を電圧変化として検出する、いわゆる定電流モードの例を示しているが、定電圧印加の下での抵抗値変化を電流変化として検出する、いわゆる定電圧モードによる記録情報の検出を用いても良い。

また、磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 の構成は、磁気抵抗効果素子としても用いることができる。この場合は、磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 の構成からなる磁気抵抗効果素子は磁気ヘッドとして用いられ得、記録媒体等から印加される磁界は MR 素子部 1 0 0 によって感知される。また、磁気ヘッドとして用いられる場合は、導電膜 1 7 0 は設けられていなくても良い。

#### (実施の形態 2)

図 3 に本発明の実施の形態 2 における磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 の断面図を示す。実施の形態 1 で示した磁気抵抗効果記憶素子 1 0 0 0 と同一の構成要素については同一の参照符号で表し、これらについての詳細な説明は省略する。

磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 は、反強磁性膜を用いたスピンバルブ型（以下では AF スピンバルブ型と呼ぶ）磁気抵抗効果記憶素子である。

磁気抵抗効果記憶素子 2000 においては、反強磁性膜 180 と交換結合した強磁性膜 190（第 2 の強磁性膜）と、非磁性絶縁膜 120 と、軟磁性膜 130（第 1 の強磁性膜）とにより MR 素子部 101 が形成され、センス線およびビット線を構成する導電膜 141 および 150 が MR 素子部 101 に接続されている。

5 軟磁性膜 130 は強磁性膜 190 よりも外部磁界に対して磁化回転し易い。

強磁性膜 190 は、導電膜 170（ワード線）を流れる電流によって発生する磁界では磁化反転せず、非磁性絶縁膜 120 を介して強磁性膜 190 と磁気的に分離された軟磁性膜 130 のみが磁化反転する。従って情報の書き込みと読み出しは軟磁性膜 130 の磁化反転によってのみ行われ、NDR0 は困難であるが、  
10 磁化反転させるための磁界のしきい値は一つで、動作原理はシンプルである。

図 4 A および図 4 B に、AF スピンバルブ型記憶素子である磁気抵抗効果記憶素子 2000 の動作原理を示す。

磁気抵抗効果記憶素子 2000 において、強磁性膜 190 は、反強磁性膜 180 と交換結合して、その磁化は一方向にピン止めされている。

15 磁気抵抗効果記憶素子 2000 への信号の記録は、図 4 A に示すように、導電膜 170 に正のパルス電流 511 または負のパルス電流 512 を流し、軟磁性膜 130 の  $H_s$  以上の磁界を軟磁性膜 130 に印加し、軟磁性膜 130 を磁化反転させ、軟磁性膜 130 の磁化方向により“1”または“0”の信号を記録することにより行われる。

20 記録された信号の読み出しは、導電膜 141 および 150（図 3）に定電流を流した状態で、導電膜 170 に正または負の弱電流パルスをして軟磁性膜 130 の  $H_s$  以上の磁界を発生させ、軟磁性膜 130 が磁化反転するか否かを判定することにより行われる。この場合、導電膜 141 および 150 を通じてモニターされた MR 素子部 101 の抵抗値の変化により、“1”または“0”の記憶状態  
25 が識別される。

例えば、図 4 B に示される“1”および“0”の記憶状態において、正のパル

ス電流 513 (ただし、パルス電流 513 の大きさは、強磁性膜 190 の磁化反転を起こさず、軟磁性膜 130 のみを磁化反転させ得るものである) を導電膜 170 に流した場合は、記憶状態 “1” の磁気抵抗効果記憶素子 2000 に対しては抵抗値の変化はない ( $\Delta R_2 = 0$ )。また、正のパルス電流 513 を導電膜 170 に流した場合、記憶状態 “0” の磁気抵抗効果記憶素子 2000 に対しては抵抗値が変化する ( $\Delta R_2 \neq 0$ )。そして、反対に負のパルス電流 (図示せず) を導電膜 170 に流した場合は、抵抗値の変化は上記と逆になる。

上記のような動作原理で、磁気抵抗効果記憶素子 2000 からの信号の読み出しが可能となる。磁気抵抗効果記憶素子 2000 のような AF スピンバルブ型記憶素子においては、信号の読み出し時に記録された信号が破壊されるので、NDRO は困難である。

しかし、磁気抵抗効果記憶素子 2000 のような AF スピンバルブ型記憶素子においても NDRO は可能である。具体的には、図 4C に示すように、MR 素子部 101 の抵抗値と参照抵抗  $R_1$  との差  $\Delta R_3$  を検出する方法により信号を読み出せば、導電膜 170 にパルス電流を流すことなく、記憶状態 “1” または “0” を読み出すことができる。この場合は、信号の読み出し時に記録された信号が破壊されない所以、NDRO が可能である。このとき用いる参照抵抗  $R_1$  の抵抗値は、比較する MR 素子部の抵抗値変化の範囲内の値であることが好ましく、磁気抵抗効果記憶素子が集積される場合は、磁気抵抗効果記憶素子の一つを参照抵抗  $R_1$  として用いることが好ましい。

なお、反強磁性膜 180 の代わりに磁化回転抑制層が用いられても良い。

また、強磁性膜 190 と反強磁性膜 180 とを組み合わせた積層構造と、軟磁性膜 130 とが逆に配置されていてもよい。

また、実施の形態 1 と同様に、磁気抵抗効果記憶素子 2000 の構成は、磁気抵抗効果素子としても用いることができる。

実施の形態 1 および本実施の形態で示された硬質磁性膜 110 (図 1) および

強磁性膜 190 (図 3) は、磁気抵抗効果素子の固定層にあたる。硬質磁性膜 110 および強磁性膜 190 として用いられる金属磁性膜としては、Co、Fe または Co-Fe、Ni-Fe、Ni-Fe-Co 合金等の材料が優れている。特に、Co、Fe または Co-Fe 合金が大きな MR 比を得るのに良いので、非磁性膜 120 との界面には Co、Fe または Co-Fe 合金を用いることが望ましい。

また、更に非磁性層 120 には窒化物の絶縁体を用いることが好ましい。このとき、界面性を良好にするためには、硬質磁性膜 110 および強磁性膜 190 も Co、Fe または Co-Fe の窒化物であることが、より好ましい。

また、更に、XMnSb (X は Ni、Pt、Pd、Cu のうちの少なくとも一つから選ばれるのが好ましい。) は、高い磁性分極率を有するため、MR 素子を構成した際、大きな MR 比が得られる。

硬質磁性膜 110 および強磁性膜 190 として用いられる酸化物磁性膜としては、 $MFe_2O_4$  (M は Fe, Co, Ni から選ばれる 1 種もしくは 2 種以上の元素) が好ましい。これらは比較的高温まで強磁性を示し、Fe-rich に比べ Co, Ni-rich は極めて抵抗値が高い。また、Co-rich は磁気異方性が大きいという特性があるので、これらの組成比の調整により所望の特性の硬質磁性膜 110 および強磁性膜 190 が得られる。

なお、軟質磁性膜 130 の全体の膜厚は 1 nm 以上 10 nm 以下が好ましい。膜厚が厚いとシャント効果で MR 比が低下するが、薄すぎると軟磁性特性が劣化する。より望ましくは 2 nm 以上 7 nm 以下がよい。

更に、強磁性膜 190 に接する反強磁性膜 180 として用いられる磁化回転抑制層としては、金属層として不規則合金系の Ir-Mn, Rh-Mn, Ru-Mn, Cr-Pt-Mn 等があり、磁界中で成膜することにより強磁性膜 190 と交換結合させることができ、工程が簡便となる利点がある。一方、規則合金系の Ni-Mn, Pt-(Pd)-Mn 等は規則化のための熱処理が必要であるが、

熱的安定性に優れており、特にPt-Mnが好ましい。また酸化物膜としては、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やNiO、あるいはLTiO<sub>3</sub>（LはCeを除く希土類元素を示し、TはFe、Cr、Mn、Coを示す。）を用いることが好ましい。導電率の低いこのような材料を用いる場合には、図3に示すように導体141は、強磁性膜190と直接コンタクトが取れるように配するのが好ましい。

実施の形態1および本実施の形態で示された軟質磁性膜130は、磁気抵抗効果素子の自由層にあたる。軟質磁性膜130として、CoまたはCo-Fe、Ni-Fe、Ni-Co-Fe合金等の材料が優れている。特に、軟質磁性膜130として、Ni-Co-Fe膜を用いる場合には、



$$0.6 \leq x \leq 0.9$$

$$0 \leq y \leq 0.4$$

$$0 \leq z \leq 0.3$$

の原子組成比のNi-richの軟磁性膜、もしくは、



$$0 \leq x' \leq 0.4$$

$$0.2 \leq y' \leq 0.95$$

$$0 \leq z' \leq 0.5$$

のCo-rich膜を用いるのが望ましい。

これらの組成膜はセンサーやMRヘッド用として要求される低磁歪特性（ $1 \times 10^{-5}$ ）を有する。

（実施の形態3）

図5A、図5Bおよび図5Cに本発明の実施の形態3におけるMRAMデバイス3000を示す。図5Aは、MRAMデバイス3000の上面図であり、図5Bは、MRAMデバイス3000の一部を示す斜視図である。実施の形態1および2で示した磁気抵抗効果記憶素子1000および2000と同一の構成要素



については同一の参照符号で表し、これらについての詳細な説明は省略する。ここでは、MR素子部100(101)は、角柱形状にて表しているが、実施の形態に応じて円柱状(または楕円柱状)、円すい台形状または角すい台形状にて実現され得る。またMR素子部100(101)における面内形状は、形状異方性

5     をつける上で、平面方向の幅を $W_1$ 、長さを $L_1$ として表すと、 $L_1 > W_1$ にて実現されることが好ましい。

また、導電膜170によるMR素子部100(101)への効率的な磁界印加を実現させるための、より好ましい導電膜170の断面形状を図5Cに示す。図5Cにおける角度 $h$ および $h'$ (導電膜170の角型形状の内の少なくとも1つの角における角度を表す)が鋭角であることが好ましい。導電膜170の断面形状において、角度 $h$ および $h'$ は、MR素子部100(101)と対向する一辺と成される内角である。

10

導電膜170の断面形状を図5Cに示されるような形状とすることは、導電膜170を一様に流れる電流において、MR素子部100(101)に近接する部分に流れる電流分を実効的に増加させることができるので、効果的にMR素子部100(101)に磁界印加が行える上で好ましい。このような形状は、MRAMデバイス3000の微細化に伴って、導電膜170の断面形状のアスペクト比(幅/厚み)が低下する際には特に好ましい。

15

この様に磁界印加を効率良く行う場合には、MR素子部100(101)内の自由層は、導電膜170に、より近接するように配置するのが好ましい。このような配置にすることにより、直交して配置された導電膜170とセンス線150にての合成磁界を用いる際にも、MRAMデバイスとしてのMR素子選択の動作マージンが取りやすく好ましい。このことは、導電膜170にて発生させる磁界とセンス線150にて発生させる磁界とが動作点にて1対1となることが最も磁化

20

25     回転のための磁界が少なく済むことに依っている。

MRAMデバイス3000は、実施の形態1および2で示した磁気抵抗効果記

憶素子1000または2000を行列状に配置することにより構成される。磁気抵抗効果記憶素子1000および2000は共に、上述のCPPMR素子である。

図5AおよびBに示すように、CPPMR素子を用いたMRAMにおいては、各磁気抵抗効果記憶素子は互いに並列につながれるため、磁気抵抗効果記憶素子の個数Nが増加してもS/N比はほとんど低下しない。

図6Aに、本発明の実施の形態の他の局面として、磁気抵抗効果記憶素子1001の断面図を示す。

磁気抵抗効果記憶素子1001においては、硬質磁性膜111と、非磁性導電膜121と、軟磁性膜131とによりMR素子部102が形成されている。MR素子部102は、センス線およびビット線を構成する導電膜142および143に接合される。また、ワード線を構成する導電膜171が絶縁膜161を介してMR素子部102上部に設けられている。このような図6Aに示される構成の磁気抵抗効果記憶素子1001は、CIPMR素子である。

図6Bに示すように、CIPMR素子型の磁気抵抗効果記憶素子1001を行列状に配置してMRAMデバイス3001が構成される。このとき、各磁気抵抗効果記憶素子は互いに直列につながれることとなる。このように、各磁気抵抗効果記憶素子が互いに直列につながれた場合、磁気抵抗効果記憶素子の個数Nが多くなると、一個の素子が示すMR比は同じでも、MRAM全体としてのS/N比は低下すると考えられる。

なお、図示される本発明の実施の形態全体の大部分において、MR素子部がセンス線およびワード線等の配線部よりも大きく表記されている。図5および図6においてもそのように表記されている。しかし、これは本発明の実施の形態を分かり易く説明するためのもので、MR素子部と配線部との大小関係は、上記に限定されない。また、MR素子部に効率的な磁界印加を行うには、配線部がMR素子部を覆うような大小関係であることが好ましい。

上述のMRAMデバイス3000および3001は磁気を活用する記憶素子で

あるので、電荷の蓄積を活用する半導体記憶素子のDRAMとは異なり不揮発性である。また、半導体のフラッシュ型記憶素子とは異なり、書き込み／読み出し回数が原理的には無制限であり、且つ、書き込み／消去時間もnsのオーダーで早いのが特徴である。

5        1つの磁気抵抗効果記憶素子についての動作原理については、実施の形態1および2で既に述べたとおりである。ところで、実際にMRAMデバイスを構成する場合は、図5A、図5Bおよび図6Bに示したように、これら磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置する必要がある。その場合は、ワード線が行列状に配置され、各ワード線の交差点に隣接してMR素子部が設けられる。なお、図5A、図  
10       5Bおよび図6Bに示されるワード線（導電膜170または171）は、図1、図3および図6Aとの対比のため、行または列の一方方向にしか記載されていない。行列状に配置されたワード線については、後述の実施の形態において更に詳しく述べる。

このとき選択された（N、M）番地のMR素子部に隣接して交差する2本のワード線によって発生した磁界が、そのMR素子部に印加される。また、このとき、  
15       2本のワード線の内の1本をセンス線（またはビット線）で代用させてもよい。

図1に示される磁気抵抗効果記憶素子1000を用いてMRAMデバイスを構成する場合は、上記2本のワード線による合成磁界が、硬質磁性膜のアステロイド型曲線にて表されるスイッチング磁界の値を越えれば情報の書き込みがなされる。また、その磁界の値を越えずに、軟磁性膜のスイッチング磁界の値を越えれば情報の非破壊読み出しが所望の記憶素子について行われる。

また、図3に示される磁気抵抗効果記憶素子2000の場合も、合成磁界で軟磁性膜を磁化反転させて情報を書き込む点では基本的には同様である。また、これらの記憶素子の情報の読み出しに関しては、（N、M）番地の素子に隣接する  
25       2本のワード線（あるいはワード線とセンス線）に電流パルスを通じ、同じく（N、M）番地の素子に接続されたセンス線およびビット線を通じてモニターさ

れた抵抗変化により、(N、M)番地の素子部の情報を読み出すことが可能である。

また、実施の形態2の図4Cで説明したように、MR素子部の抵抗値と参照抵抗との比較を行えば、(N、M)番地のMR素子部の情報の読み出しをNDROとすることが可能である。

さらに、ワード線群とセンス線群に、トランジスタのようなスイッチング素子をそれぞれ配置し、番地指定の信号により、N行とM列のワード線とN行M列のセンス線(ビット線)を選択して、(N、M)番地の記憶素子を選択することができる。

また、他経路を介した信号パルスの流入や信号パルスの高速化に伴う高調波成分の逆戻りを防止し、信号パルスを効率よく伝送するために、各記憶素子に整流作用を有する非線形且つ非対称な電気特性を有する素子または半導体材料を配することが望ましい。非線形且つ非対称な電気特性を有する素子としては、例えばダイオードおよびトランジスタが挙げられる。なかでも高速なパルス応答に対応するために、これらのトランジスタとしてMOS型トランジスタを用いることが好ましい。それにより、行列状に配置された磁気抵抗効果記憶素子の選択性が向上する。

この場合、図7に示される磁気抵抗効果記憶素子3100のように、MR素子部100と直列に、整流作用を有する非線形且つ非対称な電気特性を有する素子(以下非線形素子と称す)70を配することが望ましい。図7ではMR素子部100の下部に非線形素子70を配しているが、もちろん上部に配しても構わない。

このような非線形素子70として、金属(M)－絶縁体(I)－半導体(S)のM－I－S接合構造の素子、あるいは、P型半導体－N型半導体のP－N接合や、P型半導体－絶縁体(I)－N型半導体のP－I－N接合等により構成される素子が好ましい。

また、一般にMR素子の特性には熱処理温度依存性があり、一部の材料におい

ては、約400℃以上においてはMR特性が得られにくくなることが知られている。そこで、本発明においては、MR素子部100の成膜後に非線形素子70を作製する場合においては、非線形素子70の材料としてa-Si（アモルファスシリコン）等の約300℃以下で作製可能な材料を用いるのが好ましい。

5       また、記憶素子の高密度化に伴って、ワード線によって発生させる磁界の、選択するMR素子部以外の場所への漏れ磁界の問題が大きくなってくる。これら漏れ磁界による選択されたMR素子部以外への干渉効果を低減させるために、(N、M)番地に対して磁界を発生する1組のワード線のみで電流パルスを送るだけでなく、その両端あるいは隣り合う少なくとも1本あるいは1組以上のワード線にも電流パルスを送り、発生する漏れ磁界を打ち消して、その影響を低減させることが好ましい。

10       また、本発明の磁気抵抗効果ヘッドは、図20Aおよび図20Bに示されるように構成される。また、図21Aおよび図21Bは、本発明の磁気抵抗効果ヘッド（記録再生分離型ヘッドで有り得る）を備えたハードディスク装置を示す。磁気抵抗効果素子シールド層602および603（図20A）で挟まれた部分が再生ヘッドとして働き、コイル607を挟む記録磁極605および606の部分が記録ヘッドとして働くように構成されている。本発明によれば、磁気抵抗効果素子のMR特性の向上によって、高性能かつ高密度記録に対応した磁気抵抗効果ヘッドを提供することができる。磁気抵抗効果ヘッドの更に詳しい説明については

20       後述の本発明の実施の形態14において述べる。

#### （実施の形態4）

図8A～図8Dに、本発明の実施の形態4における磁気抵抗効果記憶素子4000の断面図を示す。

25       磁気抵抗効果記憶素子4000においては、MR素子部200が、硬質磁性膜112、113および114と、軟磁性膜132、133および134と、非磁性絶縁膜122、123および124と、非磁性膜222および223とにより

形成される。また、ワード線を構成する導電膜 1 7 2 が絶縁膜 1 6 2 を介して MR 素子部 2 0 0 上部に設けられている。

MR 素子部 2 0 0 は、軟磁性膜／非磁性絶縁膜／硬質磁性膜というパターンからなる構造を非磁性膜を介して複数回積層した構造となっている。磁気抵抗効果記憶素子 4 0 0 0 においては、積層数は 3 回となっている。なお、積層数は任意の回数が設定される。

本実施の形態では、硬質磁性膜 1 1 2、1 1 3 および 1 1 4 として保磁力がそれぞれ異なるものを用い、その結果、記録時の磁界のしきい値が複数個存在するので、1 つの磁気抵抗効果記憶素子 4 0 0 0 に多値記憶をさせることが可能である。各硬質磁性膜 1 1 2、1 1 3 および 1 1 4 の保磁力を変化させるには、それぞれの組成を変化させても良いし、それぞれの膜厚を変えても良い。この場合、図 8 A に示すように、MR 素子部 2 0 0 の抵抗値と参照抵抗  $R_2$  との差  $\Delta R_4$  を検出する方法を用いて信号を読み出すことにより、多値記憶されたそれぞれの信号（例えば“0”、“1”、“2”および“3”等）を読み出すことができる。

磁気抵抗効果記憶素子 4 0 0 0 の積層数は 3 回であり、図 8 A～図 8 D に示されるように、MR 素子部 2 0 0 の磁化方向パターンは 4 パターンあるので、1 つの磁気抵抗効果記憶素子 4 0 0 0 に 4 つの値（“0”、“1”、“2”および“3”）を記憶させることができる。

磁気抵抗効果記憶素子 4 0 0 0 においては、導電膜 1 7 2 を流れるパルス電流 5 2 1、5 2 2 および 5 2 3 によって発生する磁界により、硬質磁性膜 1 1 2、1 1 3 および 1 1 4 を磁化反転させ、信号を書き込む。本実施の形態では、硬質磁性膜 1 1 2 の保磁力が一番小さく、硬質磁性膜 1 1 4 の保磁力が一番大きい。このとき、導電膜 1 7 2 を流れるパルス電流の大きさを調整することにより、硬質磁性膜 1 1 2、1 1 3 および 1 1 4 の内の磁化反転させる硬質磁性膜を選択することができる。図 8 A～図 8 D に示される本実施の形態では、図 8 A から図 8 D に移るに連れて、導電膜 1 7 2 を流れるパルス電流の値が順に大きくなってい

る。図8 Aにおいて導電膜172を流れるパルス電流520の値は、図8 Bにおけるパルス電流521の値よりも更に小さい。図8 Aでは何れの硬質磁性膜も磁化反転せず、図8 Dでは全ての硬質磁性膜が磁化反転している。

読み出しは、上述のように、MR素子部200の抵抗値と参照抵抗 $R_2$ との差 $\Delta R_4$ を検出する方法を用いて信号を読み出す。

また、読み出しにおいては、導電膜172に電流を流し、MR素子部200の抵抗値の変化を読み出すことにより行っても良い。この場合、MR素子部200の抵抗値の変化は、例えば参照抵抗 $R_2$ の抵抗値との比較により検出され得る。

また、軟磁性膜132、133および134においても保磁力がそれぞれ異なるものを用いても良い。この場合、導電膜172を流れるパルス電流の大きさを更に精密に調整し、軟磁性膜132、133および134の中で、磁化反転する軟磁性膜と磁化反転しない軟磁性膜とを設定することにより、1つの磁気抵抗効果記憶素子4000に更に多くの信号を記憶させることができる。また、この場合の信号の読み出しは、上述のように、MR素子部200の抵抗値と参照抵抗 $R_2$ との差 $\Delta R_4$ を検出する方法を用いて信号を読み出すのが好ましい。

また、全ての硬質磁性膜の磁化方向を固定し、本発明の実施の形態2で示したように、軟磁性膜のみを磁化反転させて信号を記憶させても良い。

#### (実施の形態5)

本発明の実施の形態5として、実施の形態1で示した磁気抵抗効果記憶素子1000の作製方法を示す。

図1を参照して、スパッタリングのターゲットとして $\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.12}$ （軟質磁性膜130用）、Al（非磁性絶縁膜120用）、 $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ （硬質磁性膜110用）を用い（組成は全て原子比）、多元スパッタ装置により基板（図示せず）上に、図1に示されたようなサンドイッチタイプのMR素子部100を作製した。MR素子部100の基本構成は、 $\text{CoNiFe}$ （15）／ $\text{AlN}$ （1）／ $\text{CoPt}$ （10）である（このような構成要素の説明において、

カッコ内は厚さ (nm) を表し、“/” は、各構成物質同士の組み合わせを表す)。なお各膜厚はシャッターで制御した。

非磁性絶縁膜 120 として用いられる窒化物 NM である AlN は、( $N_2 + Ar$ ) 雰囲気中で Al をスパッタ成膜することにより作製した。

5 硬質磁性膜 110 の CoPt を着磁し、素子の MR 特性を室温、印加磁界 100 Oe で測定したところ、MR 比は 26% であった。Hc で表される MR が生じる磁界幅は 5 Oe ~ 100 Oe であった。このときのトンネル接合面積は、およそ 1 平方マイクロメートルであった。このときのトンネル接合のインピーダンスは約 25  $\Omega$  であった。さらに、トンネル接合のインピーダンスは成膜条件を変更することにより、数  $\Omega$  から数百  $\Omega$  の範囲で制御可能なことがわかった。上記  
10 のようにして作製された MR 素子部 100 を用いて、図 1 に示したような磁気抵抗効果記憶素子 1000 を作製した。センス線およびビット線用の導電膜 140 および 150 には Pt または Au を用い、ワード線用の導電膜 170 には Al、AuCr、Ti/Au または Cu/Ta を用いた。MR 素子部 100 と導電膜 170 との絶縁には  $CaF_2$ 、 $SiO_2$  または  $Si_3N_4$  を用いた。  
15

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子 1000 の動作を以下のように確認した。

まず、図 9 A に示すようなパルス電流 531 を導電膜 170 (ワード線) に流して硬質磁性膜 110 を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜 170 に、図 9  
20 B 上側のグラフに示すようなパルス電流 532 を流し、導電膜 140 および 150 (センス線およびビット線) を通じて測定した記憶素子の電圧変化 ( $\Delta R_s / \Delta t$ ) をモニターした。電圧変化 ( $\Delta R_s / \Delta t$ ) の結果は、図 9 B の下側のグラフに示すように記憶情報に応じたパルス 533 が検出され、所望の磁気抵抗効果記憶素子 1000 が実現できたことが分かった。

25 (実施の形態 6)

本発明の実施の形態 6 として、実施の形態 2 で示した磁気抵抗効果記憶素子 2



000の作製方法を示す。

上述の実施の形態5と同様の方法で、図3に示すような磁気抵抗効果記憶素子2000を作製した。

ターゲットに $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ （軟質磁性膜130用）、Al（非磁性絶縁膜120用）、 $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ （強磁性膜190用）、IrMn（反強磁性膜180としての磁化回転抑制層用）を用いて、

$\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ （15）／AlN（1.2）／ $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ （5）／IrMn（25）の基本構成部分を持つMR素子部101を作製した。なお、AlNは上述の実施の形態5で示した方法を用いて作製した。

MR素子部101のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、MR比はおよそ24%であった。このときのトンネル接合面積は、およそ1平方マイクロメートルであった。

導電膜141および150にはAuを用い、導電膜170にはAuCrを用いた。MR素子部101と導電膜170との絶縁には $\text{SiO}_2$ を用いている。なお、本実施の形態では絶縁に $\text{SiO}_2$ を用いたが、 $\text{CaF}_2$ または $\text{Al}_2\text{O}_3$ も用いられ得、あるいは $\text{Si}_3\text{N}_4$ が用いられても良い。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子2000の動作を以下のように確認した。

まず、図10Aに示すようなパルス電流541を導電膜170に流して軟質磁性膜130を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図10B上側のグラフに示すようなパルス電流542を流し、導電膜141および150を通じて測定した記憶素子の電圧変化（ $\Delta V_1$ ）をモニターした。電圧変化（ $\Delta V_1$ ）の結果は、図10B下側のグラフに示すように、記憶情報に応じた電圧変化543として検出でき、所望の磁気抵抗効果記憶素子2000が実現できたことが分かった。

（実施の形態7）

本発明の実施の形態7として、実施の形態2で示した磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法を示す。

上述の実施の形態6と同様の方法で、図3に示すような磁気抵抗効果記憶素子2000を作製した。

5 ターゲットに $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ （軟質磁性膜130用）、Al（非磁性絶縁膜120用）、 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ （強磁性膜190用）、IrMn（反強磁性膜180としての磁化回転抑制層用）を用いて、

$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  (10) / AlN (d) /  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$  (5) / IrMn (20) の基本構成部分を持つMR素子部101を作製した。なお、  
10 AlNは上述の実施の形態5で示した方法を用いて作製した。

図11に、本実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法のフローチャートを示す。本実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法では、軟質磁性膜130が形成され（S11）、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより非磁性絶縁膜120が形成される（S12）。  
15 さらに、非磁性絶縁膜120を、酸素雰囲気中で酸化させ（S13）、必要に応じてこれらの窒化工程と酸化工程とを複数回繰り返す（S14）。さらに、強磁性膜190および反強磁性膜180が形成され（S15）、センス線およびビット線（導電膜141および150）およびワード線（導電膜170）がそれぞれ形成される（S16）。なお、これらの各構成要素の作製される順番は、実施の  
20 形態に応じて任意に入れ替わる。例えば、軟質磁性膜130の形成より前に強磁性膜190および反強磁性膜180が形成されてもよい。また、センス線またはビット線（導電膜141または150）は軟質磁性膜130の形成より前に形成され得る。

作製されたMR素子部101のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定  
25 したところ、図12Aに示すような振る舞いを示した。図12Aおよび図12Bにおいて、 $R_0$ は非磁性絶縁膜120の膜厚 $d_1$ が1.2 nmにおける規格化界

面抵抗値 [ $\Omega \mu m^2$ ] を示す。■は非磁性絶縁膜 1 2 0 の比抵抗 ( $R/R_0$ ) を、□はMR比 (%) を示す。

図 1 2 A より、本実施の形態により、制御性良く非磁性絶縁膜 1 2 0 を作製し、  
5 所望の磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 が実現できることが分かった。また、非磁性絶縁膜 1 2 0 の薄い場合には、リーク伝導路の出現と考えられる比抵抗の振る舞いが見られる。そこで、実施の形態 5 で示した方法で作製した非磁性絶縁膜 1 2 0 (すなわち窒化物膜) に対して、さらに酸素雰囲気中で熱処理を加える (S 1 3) ことにより、図 1 2 B に示すような非磁性絶縁膜 1 2 0 の特性変化が得られた。このことにより、非磁性絶縁膜 1 2 0 を所望の特性を有するように作製  
10 することができた。膜厚  $d$  が 1 nm を越える場合には、本実施の形態で示す A 1 N の成膜とその後の酸化工程とを交互に複数回繰り返して非磁性絶縁膜 1 2 0 を作製する (S 1 4) ことにより、特性の再現性や一様性が向上することが分かった。従って、本実施の形態の非磁性絶縁膜 1 2 0 の作製方法に依れば、窒化物非磁性膜を用いたトンネル接合を簡便かつ特性良く提供することができる。

15 また、このような窒化物非磁性絶縁膜の作製方法は、MR素子の絶縁膜の作製方法としてのみ適用されるのみならず、絶縁膜を備える任意の半導体素子の作製方法として用いることが出来る。

このような特性の向上は、図 1 3 A に示すような窒化物膜 4 0 0 に含まれ、主として粒界部分に現れやすい絶縁性の不完全な部分 4 0 5 を酸化させ、酸化物部  
20 分 4 1 5 とすることによって窒化物膜 4 1 0 全体の絶縁性を向上させることができるためである。

あるいは、図 1 3 B に示すような窒化物膜 4 2 0 に分散して含まれる、窒化の不完全な部分 4 2 5 が存在する場合、それらを経由してホッピング的に伝導するリーク路が出現する。この場合、窒化の不完全な部分 4 2 5 を酸化させ、酸化物  
25 部分 4 3 5 とすることによって窒化物膜 4 3 0 全体の絶縁性を向上させることができる。

結果として、窒化物膜 4 1 0 および 4 3 0 内に作製された酸化物部分 4 1 5 および 4 3 5 は高い絶縁性を有し、窒化物膜 4 1 0 および 4 3 0 の大半を占める窒化物がトンネル接合抵抗特性を支配するため、所望の MR 素子を提供することができる。本実施の形態に依れば、結果として提供される非磁性絶縁膜は Al-N-O にて構成される。ここで、N を窒素元素、(O) は窒化物膜に含まれる酸素元素とする。また、Al の代わりに B または In 等の導電性金属が用いられ得る。

#### (実施の形態 8)

本発明の実施の形態 8 として、実施の形態 2 で示した磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 の作製方法を示す。

上述の実施の形態 6 と同様の方法で、図 3 に示すような磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 を作製した。

ターゲットに  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  (軟質磁性膜 1 3 0 用)、Al (非磁性絶縁膜 1 2 0 用)、 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$  (強磁性膜 1 9 0 用)、PtMn (反強磁性膜 1 8 0 としての磁化回転抑制層用) を用いて、

$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  (1 0) / (Al-N(d) / Al-O(D)) n /  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$  (5) / PtMn (2 0) の基本構成部分を持つ MR 素子部 1 0 1 を作製した。ここで、d は窒化物膜の厚み、D は酸化物膜の厚み、n は窒化物膜および酸化物膜の積層回数を示す。

図 1 4 に、本実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 の作製方法のフローチャートを示す。本実施の形態では、トンネル接合抵抗特性の更なる制御性の向上を目指すため、上記の構成で MR 素子部 1 0 1 を作製した。軟質磁性膜 1 3 0 を形成 (S 2 1) し、非磁性絶縁膜 1 2 0 として図 1 5 A に示すような窒化物膜 4 4 1 を実施の形態 5 の方法でまず作製し (S 2 2)、次いで、窒化物膜 4 4 1 上に酸化物膜 4 4 2 として Al-O を成膜させた (S 2 3)。この場合、酸化物膜 4 4 2 は Al をスパッタ成膜した後に真空槽内自然酸化を行って作製し

た。この方法が最も制御性が良かったが、Al金属のプラズマ酸化による方法あるいは $Al_2O_3$ 体を直接積層する方法によっても、もちろん酸化物膜442は作製可能である。

本実施の形態において、非磁性絶縁膜120を1nm以上の厚みに設定した場合には、nが2以上の回数として窒化物膜441および酸化物膜442を多数回積層して非磁性絶縁膜120を作製した(S24)。この場合、dの値を0.3-1nm、Dの値を0.2-0.5として非磁性絶縁膜120の作製を行った。

次に、強磁性膜190および反強磁性膜180を形成し(S25)、センス線およびビット線(導電膜141および150)およびワード線(導電膜170)をそれぞれ形成した(S26)。なお、これらの各構成要素の作製される順番は、実施の形態に応じて任意に入れ替わる。例えば、軟質磁性膜130の形成より前に強磁性膜190および反強磁性膜180が形成されてもよい。また、ビット線またはセンス線(導電膜141または150)は軟質磁性膜130の形成より前に形成され得る。また、窒化物膜441の形成より前に酸化物膜442が形成されてもよい。

非磁性絶縁膜120の上面および下面の両表面は、図15Aにおいては酸化物膜442および窒化物膜441にて構成されている。図3を参照して、このとき、非磁性絶縁膜120の上下に配する軟質磁性膜130および強磁性膜190の何れか一方が窒化物である場合には、窒化物である方に窒化物膜441を配する方が清浄な接合界面が得られる上で好ましい。また、非磁性絶縁膜の上下に配する軟質磁性膜130および強磁性膜190がいずれも窒化物である場合には、図15Bに示すように非磁性絶縁膜120を構成するのが好ましい。また、図15Cに示すように、多数回の積層構造にて非磁性絶縁膜120を作製する場合にも、上下に配する軟質磁性膜130および強磁性膜190の種類に応じて非磁性絶縁膜120の両表面に位置する膜の種類を選択するのが好ましい。

(実施の形態9)

本発明の実施の形態 9 として、実施の形態 3 で示した磁気抵抗効果記憶素子 3100 を基本とした磁気抵抗効果記憶素子 3101 の作製方法を示す。

図 7 を参照して、非線形素子 70 として、基板上に P-I-N 型接合の薄膜を作製した。P-I-N 薄膜の作製は約 180~約 260℃で行った（典型的には約 220℃）。P 層、I 層、N 層の厚さは、それぞれ、30~50 nm、300~400 nm、30~50 nm で作製し、素子形状に加工を行った。作製された非線形素子 70 上に、上述の実施の形態 5 と同様の方法で、MR 素子部 100 を作製し、図 7 に示すような磁気抵抗効果記憶素子 3100 を作製した。

ターゲットに  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ （軟質磁性膜 130 用）、Al（非磁性絶縁膜 120 用）、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ （強磁性膜 110 用）を用いて、

$\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$  (15) / AlN (1.2) /  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (10)

の基本構成部分を持つ MR 素子部 100 を作製した。なお、AlN は上述の実施の形態 5 で示した方法を用いて作製した。

なお、AlN と  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  との界面を観察したところ、界面状態は大変に平滑で、良好な界面性を実現していることがわかった。このことは、AlN と  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の両者が窒化物同士であり、接合の相性が良いことを反映したものであるといえる。

磁気抵抗効果記憶素子 3100 を基本として、図 16 A に示すように作製された磁気抵抗効果記憶素子 3101 を作製した。

図 16 A に示す磁気抵抗効果記憶素子 3101 においては、基板 10 上に、MR 素子部 100 と非線形素子 70 とが形成されている。非線形素子 70 は P 層 11、I 層 12 および N 層 13 によって構成されている。さらに、磁気抵抗効果記憶素子 3101 は、MR 素子部 100 と非線形素子 70 とを電氣的に接続するためおよびそれらと外部とを電氣的に接続するために、導電膜 140、150 および 151 とコンタクト層 15 とを備えている。さらに磁気抵抗効果記憶素子 3101 は、絶縁層 14 を備えている。

作製された図 1 6 A に示されるような磁気抵抗効果記憶素子 3 1 0 1 の MR 特性を室温、印加磁界 1 0 0 Oe で測定したところ、MR 比はおよそ 2 8 % であった。このときのトンネル接合面積はおよそ 1 平方マイクロメートルであり、トンネル接合インピーダンスは約 2 0  $\Omega$  であった。

5        また、導電膜 1 4 0、1 5 0 および 1 5 1 には Au を用い、導電膜 1 7 0 には AuCr を用いた。MR 素子部 1 0 0 と導電膜 1 7 0 との絶縁にはプラズマ CVD 法により作製した SiO<sub>2</sub> あるいは Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いた。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子 3 1 0 1 の動作を以下のように確認した。

10        まず、図 9 A に示すようなパルス電流 5 3 1 を導電膜 1 7 0 (ワード線) に流して硬質磁性膜 1 1 0 を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜 1 7 0 に、図 9 B 上側のグラフに示すようなパルス電流 5 3 2 を流し、導電膜 1 4 0 および 1 5 0 (センス線およびビット線) を通じて測定した記憶素子の電圧変化 ( $\Delta R_s / \Delta t$ ) をモニターした。電圧変化 ( $\Delta R_s / \Delta t$ ) の結果は、図 9 B の下側のグラフに示すように記憶情報に応じたパルス 5 3 3 が検出され、非磁性膜に絶縁体を用いた所望の磁気抵抗効果記憶素子 3 1 0 1 が実現できたことが分かった。

15        また、非線形素子 7 0 としては、後述の実施の形態 1 0 で説明する M-I-S 型接合の非線形素子が用いられてもよい。非線形素子 7 0 としては、非線形性の電流-電圧特性を示す任意の素子が用いられ得る。また、MR 素子部 1 0 0 の代わりに MR 素子部 1 0 1 (図 3) が配置されてもよい。

20        なお、本実施の形態では、強磁性膜 1 1 0 を構成する窒化物として Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> を用いたが、FeN<sub>x</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.5)、あるいは FeMN<sub>y</sub> (0.5 ≤ y ≤ 1.0) (ただし、ここでの M は Ta、Al、Ni、Pt および Co の何れか示す。) を用いても、所望の素子動作が確認された。また、非磁性絶縁膜 1 2 0 を構成する窒化物として AlN を用いたが、その他の窒化物についても、  
25        同様の特性が確認されている。それらの結果について、表 1 にまとめて記載する。

表 1

非磁性絶縁 膜 NM	層 厚 [nm]	素子面積 [ $\mu\text{m}^2$ ]	素子抵抗 [O hm]	磁気抵抗変化率 [%]
BN	3	0.64	136	23
InN	3	0.64	104	21
AlN	1.5	0.64	90	29
AlN (O) *	1.5	0.64	165	32
AlN/B N (O) **	2	0.64	180	35

(尚、MR素子部は $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$  (25) /  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  (4) / N  
M /  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (5) / IrMn (25) にて形成した。)

\* (O) は窒化後酸化処理の意

\*\* / は積層体の意

#### (実施の形態 10)

本発明の実施の形態 10 として、実施の形態 3 で示した磁気抵抗効果記憶素子  
3100 (図 7) を基本とした磁気抵抗効果記憶素子 3102 の作製方法を示す。

上述の実施の形態 9 と同様の方法で、図 16 B に示すような磁気抵抗効果記憶  
素子 3102 を作製した。

ターゲットに  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (軟質磁性膜 130 用)、Al (非磁性絶縁膜 120  
用)、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (強磁性膜 190 用)、IrMn (反強磁性膜 180 としての  
磁化回転抑制層用) を用いて、

$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (10) / AlN (1.8) /  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (5) / IrMn  
(25) の基本構成部分を持つ MR 素子部 101 を作製した。

なお、AlN は ECR (電子サイクロトロン共鳴) を用いたプラズマ窒化によ  
り作製した。更に、この MR 素子部 101 上に Al または Cr または Ti を用い  
てコンタクト層 19 を成膜し、コンタクト層 19 上に a-Si を用いて M-I-



S型接合の非線形素子71を作製した。Si膜(S層)18、絶縁膜(I層)17は、それぞれ、約50nm、約100～約200nmの厚さで作製した。金属膜(M層)16はセンス線(またはビット線)として用いられる。非線形素子71の作製は約180℃～約260℃の温度範囲で行った(典型的には約220℃)。

なお、AlNとFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>との界面を観察したところ、界面状態は大変に平滑で、良好な界面性を実現していることがわかった。このことは、AlNとFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>とが窒化物同士であり、接合の相性が良いことを反映したものであるといえる。

作製された磁気抵抗効果記憶素子3102のMR特性を室温、印加磁界100Oeで測定したところ、MR比はおよそ38%であった。このときのトンネル接合面積はおよそ5平方マイクロメートルであり、トンネル接合インピーダンスは約20Ωであった。このような高いMR特性は非線形素子71作製時の熱処理が、影響しているものと考えられる。得られた磁気抵抗効果記憶素子3102の電流-電圧特性は、図17に示すような非対称性を有しており、磁気抵抗効果記憶素子3102の電流印加に対する電流-電圧特性の変化に方向性を付けられたことが確認された。

また、導電膜150としてTiNを用いた。TiNはFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>と相性が良くコンタクト性が良いので、Auよりも比抵抗が高いものの、Auを用いるよりも接触抵抗を約20%低減することができた。導電膜170にはAuCrを用いた。MR素子部101および非線形素子71と導電膜170との絶縁にはプラズマCVD法により作製したSiO<sub>2</sub>を用いた。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子3102の動作を以下のように確認した。

まず、図10Aに示すようなパルス電流541を導電膜170に流して軟質磁性膜130を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図10B上側の

グラフに示すようなパルス電流 542 を流し、金属膜 16 および導電膜 150 を通じて測定した記憶素子の電圧変化 ( $\Delta V_1$ ) をモニターした。電圧変化 ( $\Delta V_1$ ) の結果は、図 10 B 下側のグラフに示すように、記憶情報に応じた電圧変化 543 として検出でき、所望の磁気抵抗効果記憶素子 3102 が実現できたことが分かった。

なお、本実施の形態では、強磁性体として Fe の窒化物を用いたが、Co の窒化物を用いても同様に所望の動作得られることが確認された。

#### (実施の形態 11)

本発明の実施の形態 11 として、実施の形態 4 で示した磁気抵抗効果記憶素子 4000 の作製方法を示す。

上述の実施の形態 5 と同様の方法で、図 8 A ~ 図 8 D に示すような磁気抵抗効果記憶素子 4000 を作製した。ターゲットとして、軟質磁性膜 132、133 および 134 用に  $\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.12}$ 、非磁性絶縁膜 122、123 および 124 用に Al、また、それぞれ保磁力の違う硬質磁性膜 112、113 および 114 用に  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 、Co および  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$  を用い、MR 素子部 200 を作製した。本実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子 4000 を本発明の発明者らが作製したときの作製条件においては、硬質磁性膜の保磁力の大きさは、 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1} < \text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5} < \text{Co}$  の順になっている。

作製した MR 素子部 200 は、 $\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.12}$  (10) / AlN (1.5) / Co (15) / AlN (15) /  $\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.12}$  (10) / AlN (1.5) /  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  (15) / AlN (15) /  $\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.12}$  (10) / AlN (1.5) /  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$  (15) の構成で、3 接合アレイを形成している。なお、AlN は上述の実施の形態 5 の方法で作製した。MR 素子部 200 の MR 特性を室温、印加磁界 100 Oe で測定したところ、アレイとしての MR 比はおよそ 28% であった。このときのトンネル接合面積は、およそ 2 平方マ

イクロメートルであった。

センス線およびビット線として用いられる導電膜（実施の形態１の導電膜１４０および１５０と同様の導電膜、図８Ａ～図８Ｄにおいて図示せず）にはＡｕを用い、ワード線として用いられる導電膜１７２にはＡｕＣｒを用いた。MR素子部２００と導電膜１７２との絶縁にはＳｉＯ<sub>２</sub>を用いている。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子４０００の動作を以下のように確認した。

まず、図１８Ａに示すように、導電膜１７２にパルス電流５５１を流して硬質磁性膜１１２、１１３および１１４を一方向に磁化した。次に、図１８Ｂの上側のグラフに示すような立ち上がり方に傾斜の有るパルス電流５５２によって、それぞれの硬質磁性膜１１２、１１３および１１４の磁化方向を順番に反転させ、センス線およびビット線を通じて電圧 $V_2$ の変化をモニターした。その結果、図１８Ｂの下側のグラフに示すような記憶情報に応じた電圧変化５５３が検出され、磁気抵抗効果記憶素子４０００に多値が記録されたことが確認された。

本発明の磁気抵抗効果記憶素子４０００においては、適当なバイアスを印加することによる多値記録を行うことが出来る。また、定バイアス下における電圧 $V_2$ の変化に応じて記録情報を検出することが出来る。

（実施の形態１２）

図１５Ａおよび図１５Ｂに、本発明の実施の形態１２としてMRAMデバイス５０００を示す。

MRAMデバイス５０００が備える一つ一つの磁気抵抗効果素子として、実施の形態１０で示した磁気抵抗効果記憶素子３１０２（図１６Ｂ）を用いた。

上述の実施の形態１０と同様の方法で、図１６Ｂに示すような磁気抵抗効果記憶素子３１０２を作製した。

ターゲットにNi<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>（軟質磁性膜１３０用）、Al（非磁性絶縁膜１２０用）、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>（強磁性膜１９０用）、IrMn（反強磁性膜１８



MRAMデバイス5000においては、非線形素子71のN層と電氣的に接続されるセンス（またはビット）線である導電膜145としてはAuを用い、導電膜170としてはAuCrを用い、MR素子部101と導電膜170との絶縁にはSiO<sub>2</sub>を用いている。

5       導電膜145および150（ビット線およびセンス線）、導電膜170（ワード線）は、図19Aに示すように行列状に配置されている。図19Aにおいて、導電膜170はMR素子部101の側面に配置されているが、これは、MRAMデバイス5000の図示による説明を容易にするために、便宜上、導電膜170をMR素子部101の側面に配置した状態を示している。本実施の形態で用いられるMRAMデバイス5000は、図19Bに示すように、導電膜145と導電膜170とがMR素子部101に対して同一方向に配置される。なお、本発明において、図19Aに示すような、導電膜170がMR素子部101の側面に配置されるMRAMデバイスも構成され得る。また、導電膜150と導電膜170とがMR素子部101に対して同一方向に配置されてもよい。

15       また、アドレス指定用のスイッチ部401および411と、信号検出部402および412が、図19Bに示すように配置されている。スイッチ部401および411により任意の導電膜145、150および170が選択される。また、信号検出部402および412によって、各導電膜の電流値または電圧値が検出される。

20       MR素子部101への記憶の書き込みについては、電流パルスを行要素と列要素の導電膜150および170にそれぞれに流し、発生する合成の磁界によって、特定のMR素子部101に対してのみ磁化状態を変化させることにより行われる。本実施の形態では、導電膜150（ビット線またはセンス線）は、ワード線としての機能も果たしている。

25       任意の記憶状態にあるMRAMデバイス6000に対する読み出し動作を以下のように確認した。

スイッチ部401および411により、特定の導電膜145、150および170が選択される。そして、選択された各導電膜に対応するMR素子部101の抵抗値をモニターした。そして、実施の形態2で示した読み出し方法と同様に、モニターされた上記対応するMR素子101の抵抗値と参照抵抗との差分値を差分回路（図示せず、好ましくは信号検出部402および412に内蔵される）を  
5 通じてモニターし、差分値に応じて記憶状態を読み出すことができた。

なお、このとき、MR素子101の記憶状態は保存されていることから、読み出し動作がNDR動作であることが確認された。

これらの結果によって、本発明のMRAMデバイス5000が実現できたことが分かった。  
10

また、本実施の形態では、図16Bに示すように構成された磁気抵抗効果記憶素子3102を示したが、非線形素子71を図16Aに示される非線形素子70のように形成、配置し、その後、MR素子部101を図16Aに示される非線形素子MR素子部100のように形成しても、本発明の所望の磁気抵抗効果素子およびMRAMデバイスを作製することが出来る。また、非線形素子71としては、  
15 実施の形態10で示したようなM-I-S型接合の非線形素子が用いられてもよい。非線形素子71としては、非線形性の電流-電圧特性を示す任意の素子が用いられ得る。また、MR素子部101の代わりにMR素子部100（図1）が配置されてもよい。

#### 20 (実施の形態13)

本発明の実施の形態13として、実施の形態1で示した磁気抵抗効果記憶素子1000の作製方法を示す。

上述の実施の形態5と同様の方法で、図1に示すような磁気抵抗効果記憶素子1000を作製した。

25 図1を参照して、スパッタリングのターゲットとして $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.68}\text{Fe}_{0.12}$ （軟質磁性膜130用）、Al（非磁性絶縁膜120用）、 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$

(硬質磁性膜 110 用)、 $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  (硬質磁性膜 110 用) を用い、多元スパッタ装置により基板 (図示せず) 上に、図 1 に示される MR 素子部 100 を作製した。MR 素子部 100 の基本構成は、 $\text{CoNiFe} (15) / \text{AlN} (1) / \text{CoFe} (5) / \text{CoPt} (25)$  である。

5 本実施の形態では、硬質磁性膜 110 は、 $\text{CoFe} / \text{CoPt}$  の 2 層から構成されている。

上記のような MR 素子部 100 の作製方法として、まず、熱酸化処理を施した Si 基板上に  $\text{CoNiFe}$  を堆積させた。次に、非磁性絶縁膜 120 として、 $(\text{N}_2 + \text{Ar})$  雰囲気中において Al をスパッタ成膜することにより作製した。

10 次に、非磁性絶縁膜 120 中のマイクロショートを生じさせるリーク部分を完全に絶縁体にするために、真空槽内の酸素雰囲気中で非磁性絶縁膜 120 に対し自然酸化処理を施した。このような窒化処理および酸化処理をそれぞれ 2 回ずつ繰り返し、厚さが約 1 nm の非磁性絶縁膜 120 を形成した。このような処理を適当に制御することにより、良好なトンネル特性が得ることが出来た。次に、非磁性絶縁膜 120 上に  $\text{CoFe}$  および  $\text{CoPt}$  を堆積させた。

15

作製された MR 素子部 100 の  $\text{CoPt}$  を着磁させ、素子の MR 特性を室温、印加磁界 100 Oe で測定したところ、MR 比は 31% であった。これは窒化処理および酸化処理を 1 回ずつ行った非磁性絶縁膜 120 を備える同様の構成の MR 素子よりも高い MR 比であった。Hc として表される MR が生じる磁界幅は

20 5 Oe ~ 100 Oe であった。このときのトンネル接合面積は、およそ 2 平方マイクロメートルであった。このときのトンネル接合のインピーダンスは約 35  $\Omega$  であった。さらに、トンネル接合のインピーダンスは成膜条件を変更することにより、数  $\Omega$  から数百  $\Omega$  の範囲で制御可能なことがわかった。

本実施の形態のように、非磁性絶縁膜 120 に対して上記のように窒化処理および酸化処理を繰り返し行うことで、トンネル接合作製の歩留まりが向上し、本発明の作製方法がトンネル接合を用いた素子の製造に効果的であることが分かつ

25

た。

上記のようにして作製されたMR素子部100を用いて、図1に示したような磁気抵抗効果記憶素子1000を作製した。センス線およびビット線用の導電膜140および150にはPtまたはAuを用い、ワード線用の導電膜170には  
5 Al、AuCr、Ti/AuまたはCu/Taを用いた。MR素子部100と導電膜170との絶縁にはCaF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>を用いた。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子1000の動作を以下のように確認した。

まず、図9Aに示すようなパルス電流531を導電膜170（ワード線）に流  
10 して硬質磁性膜110を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図9B上側のグラフに示すようなパルス電流532を流し、導電膜140および150（センス線およびビット線）を通じて測定した記憶素子の電圧変化（ $\Delta R_s / \Delta t$ ）をモニターした。電圧変化（ $\Delta R_s / \Delta t$ ）の結果は、図9Bの下側のグラフに示すように記憶情報に応じたパルス533が検出され、所望の磁気抵抗効果記憶素子1000が実現できたことが分かった。  
15

#### （実施の形態14）

本発明の実施の形態14として、実施の形態3で示した磁気抵抗効果ヘッド6000の作製方法を示す。

上述の実施の形態5と同様の方法で、図20Aおよび図20Bに示すような磁  
20 気抵抗効果ヘッド6000を作製した。図20Aは、磁気抵抗効果ヘッド6000の斜視図、図20Bはその断面図を示している。

スパッタリングのターゲットとしてNi<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.19</sub>、Ni<sub>0.68</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.12</sub>（軟質磁性膜130用）、Al（非磁性絶縁膜120用）、Co<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>（強磁性膜190用）、IrMn（反強磁性膜180としての磁化回転抑制層用）を用い、NiFe（20）/CoNiFe（8）/AlN（0.6）  
25 /CoFe（6）/IrMn（25） 基本構成からなるMR素子部101を作



製した。

非磁性絶縁膜 120 として、 $(N_2 + Ar)$  雰囲気中において Al をスパッタ成膜することにより作製した。作製された MR 素子部 101 の MR 特性を室温、印加磁界 100 Oe で測定したところ、MR 比はおよそ 25% であった。この  
5 ときのトンネル接合面積はおよそ 3 平方マイクロメートルであり、トンネル接合インピーダンスは約 10  $\Omega$  であった。

このような MR 素子部 101 を備える磁気抵抗効果ヘッド 6000 を作製した。

図 20A および図 20B を参照して、磁気抵抗効果ヘッド 6000 は、 $Al_2O_3 \cdot TiC$  を主成分とする焼結体から成るスライダ用の基板 601 と、シールド層 602 および 603 と、NiFe 合金から成る記録磁極 605 および 606  
10 と、Cu から成るコイル 607 と、 $Al_2O_3$  から成る各構成要素間のギャップ層 608 とを備える。シールド層 602 および 603 の膜厚はそれぞれ 1  $\mu m$  である。また、記録磁極 605、606 の膜厚はそれぞれ 3  $\mu m$  である。 $Al_2O_3$  から成るギャップ層 608 の膜厚は、シールド層 602 および 603 と MR 素子部  
15 101 との間で 0.1  $\mu m$  であり、記録磁極 605 および 606 間では 0.2  $\mu m$  である。導電膜 150 と記録磁極 605 の間隔は約 4  $\mu m$  である。コイル 607 の膜厚は 3  $\mu m$  である。

MR 素子部 101 はシールド層 602 および 603 内に配置されており、ヘッド表面 604 に直接露出しない構成となっている。

20 バイアス電流は導電膜 141 および 150 を通じて MR 素子部 101 に印加される。非磁性絶縁膜 120 を挟むように位置する軟質磁性膜 130 および強磁性膜 190 は、互いの磁化方向が直交する方向にそれぞれ磁化方向が向くように設定されており、再生信号に応じた磁化方向の変位を感度良く読みとることができた。

25 また、図 21A および図 21B に示すように、上記の磁気抵抗効果ヘッド 6000 を備えた磁気ディスク装置 7000 を作製した。図 21A は、磁気ディスク

装置 7000 の上面図を、図 21B は磁気ディスク装置 7000 の断面図を示している。

磁気記録媒体 701 は Co-Ni-Pt-Ta 系合金から成る。磁気抵抗効果ヘッド 6000 は、磁気ヘッド支持部 702 により支持され、磁気ヘッド駆動部 703 により駆動される。磁気抵抗効果ヘッド 6000 のトラック幅は 5  $\mu$ m とした。上記のような構成を磁気ディスク装置 7000 は、図 21B に示すように複数個備える。

本発明の磁気抵抗効果ヘッド 7000 は、従来の CIPMR 素子である GMR 型磁気抵抗効果ヘッドよりも抵抗変化率が高い。従って、磁気抵抗効果ヘッド 6000 は再生出力が高く、再生用磁気ヘッドとして大変有効である。同時に磁気ヘッドの低インピーダンス化を実現することが出来た。作製した磁気ディスク装置 7000 から、磁気記録媒体 701 に記録された情報に応じた電圧変化が良好に検出でき、本発明の磁気抵抗効果ヘッド 6000 が実現できたことが分かった。

なお、本発明の全ての実施の形態で示した MR 素子部 100、101、102 および 200 は、本実施の形態と同様に、磁気抵抗効果ヘッドとして用いることが出来る。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、非磁性膜として窒化物の絶縁膜を用いることによって、トンネル特性が良好な磁気抵抗効果記憶素子および磁気抵抗効果型ヘッドを作製することが可能となる。さらに、強磁性体も窒化物で構成することによりトンネル接合界面が良好となり、より好ましい。

さらに、本発明の磁気抵抗効果記憶素子および磁気抵抗効果型ヘッドおよびこれらの製造方法によれば、トンネル接合のインピーダンスを低く抑えることができるため、非常に微細なパターンにおいても磁気抵抗効果記憶素子および磁気抵抗効果型ヘッドを構成することができる。

本発明は、非磁性絶縁膜に窒素物を、あるいは磁性膜も共に窒化物を用いることを特徴とし、トンネル接合抵抗が低減され、且つ理想的なトンネル接合界面を有する磁気抵抗素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、磁気抵抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密度磁気抵抗効果記憶デバイスが提供される。

特に、本発明においては、非磁性絶縁膜を窒化物および酸化物の組み合わせにより構成する事により、窒化物非磁性絶縁膜の有する低いトンネル接合抵抗のメリットを利用できる。また、作製条件のずれによって生じやすい非磁性膜の窒化の不完全な部分を酸化させ、窒化の不完全な部分を高抵抗化させることで、リーク伝導路あるいはホッピング伝導路の出現を防ぐことができる。また、窒化と酸化を複数回繰り返して非磁性絶縁膜を作製することにより、トンネル特性の制御性をより向上させる事ができる。

本発明によれば、非磁性絶縁膜に $Al_2O_3$ 単体を用いたトンネル接合抵抗と同等の低い接合抵抗を、より厚い非磁性絶縁膜にて実現することができる。したがってMR素子の製造が容易になり、集積性が求められる記憶素子などにおける特性均一性に優位性を発揮することができる。

## 請求の範囲

1. 第1強磁性膜と、

第2強磁性膜と、

5 前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、

前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方を磁化反転させる  
磁界を発生し、前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜と電氣的に接していな  
い第1導電膜と、

10 前記第1強磁性膜、前記第1非磁性膜および前記第2強磁性膜に電流を流す、

第2導電膜および第3導電膜と、

を備え、

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜とは、前記磁界に対する磁化反転の特性  
が異なり、

前記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含む、磁気抵抗効果記憶素子。

15

2. 前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含  
む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

3. 前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方が、Feおよ  
びCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含む、請求の範囲2に記載  
20 の磁気抵抗効果記憶素子。

4. 前記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方が窒化物を含む、請求  
の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

25

5. 前記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方がTiNを含む、請求

の範囲 4 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

6. 前記第 1 非磁性膜の厚さが 0.5 nm ~ 4 nm である、請求の範囲 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

5

7. 前記第 1 非磁性膜が AlN を含む、請求の範囲 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

10

8. 前記第 1 非磁性膜が BN を含む、請求の範囲 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

9. 前記第 1 非磁性膜が InN を含む、請求の範囲 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

15

10. 前記第 1 非磁性膜は、M を Al、B および In の内の少なくとも 1 種類の金属元素とし、N を窒素元素とし、(O) を前記窒化物中に含まれる酸素元素とすると、少なくとも M-N-(O) を含む、請求の範囲 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

20

11. 前記第 1 非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成される、請求の範囲 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

12. 前記第 1 非磁性膜が酸化物を更に含む、請求の範囲 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

25

13. 請求の範囲 12 に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、

前記第 1 非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより形成する第 1 の工程と、

前記第 1 非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第 2 の工程と、  
を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

5

1 4. 前記第 1 の工程と前記第 2 の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲 1 3 に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

1 5. 前記第 1 強磁性膜を形成する第 3 の工程と、

10

前記第 2 強磁性膜を形成する第 4 の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲 1 3 に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

1 6. 前記第 1 非磁性膜は、主として M-N を含み、前記第 1 非磁性膜の粒界部においては主として M-O を含む、請求の範囲 1 0 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

15

1 7. 請求の範囲 1 6 に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、

前記第 1 非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第 1 の工程と、

20

前記第 1 非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第 2 の工程と、  
を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

1 8. 前記第 1 の工程と前記第 2 の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲 1 7 に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

25

1 9. 前記第 1 強磁性膜を形成する第 3 の工程と、

前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲17に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

20. 前記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、前記第1非磁性膜内にM-Oが分散して含まれている、請求の範囲10に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

21. 請求の範囲20に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、  
前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、  
を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

22. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲21に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

23. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、  
前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲21に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

24. 前記第1非磁性膜が、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

25. 請求の範囲24に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、  
前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化

させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程と、  
を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

5

26. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲25に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

27. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、

10

前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲25に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

28. 請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の前記第1導電膜、複数の前記第2導電膜および複数の前記第3導電膜が、それぞれ所定の方向に配置される、MRAMデバイス。

15

29. 複数の積層構造と、

前記複数の積層構造の間にそれぞれ形成された少なくとも1つの第1の非磁性膜と、

20

前記複数の積層構造に電流を流す第1の導電膜および第2の導電膜と、  
を備える、磁気抵抗効果記憶素子であって、

前記複数の積層構造のそれぞれが、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に形成された第2非磁性膜とを備え、

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜とは、前記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、

25

前記磁気抵抗効果記憶素子は、



前記複数の積層構造に含まれる複数の前記第 1 強磁性膜および複数の前記第 2 強磁性膜の内の少なくとも 1 つを磁化反転させる磁界を発生し、前記複数の第 1 強磁性膜および前記複数の第 2 強磁性膜と電気的に接していない第 3 導電膜を更に備え、

- 5      前記複数の積層構造に含まれる複数の前記第 2 非磁性膜の内の少なくとも 1 つが、少なくとも窒化物を含む、磁気抵抗効果記憶素子。

30.    前記複数の第 1 強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっている、請求の範囲 29 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

10

31.    前記複数の第 2 強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっている、請求の範囲 29 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

15

32.    前記複数の第 1 強磁性膜および前記複数の第 2 強磁性膜の内の少なくとも 1 つが窒化物を含む、請求の範囲 29 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

33.    前記複数の第 1 強磁性膜および前記複数の第 2 強磁性膜の内の少なくとも 1 つが、Fe および Co の内の少なくとも 1 つを主成分とする窒化物を含む、請求の範囲 32 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

20

34.    前記第 1 導電膜および前記第 2 導電膜の少なくとも一方が窒化物を含む、請求の範囲 29 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

25

35.    前記第 1 導電膜および第 2 導電膜の少なくとも一方が TiN を含む、請求の範囲 34 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

36. 前記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を前記窒化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含む、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

5

37. 前記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、非磁性金属を窒化させることにより形成される、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

10

38. 前記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、酸化物を含む、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

39. 請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の前記第1導電膜、複数の前記第2導電膜および複数の前記第3導電膜が、それぞれ所定の方向に配置される、MRAMデバイス。

15

40. 第1強磁性膜と、

第2強磁性膜と、

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、  
を備え、

20

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜とは、前記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、

前記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含む、磁気抵抗効果素子。

25

41. 前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含む、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効果素子。

4 2. 前記第 1 強磁性膜および前記第 2 強磁性膜の少なくとも一方が、Fe および Co の内の少なくとも 1 つを主成分とする窒化物を含む、請求の範囲 4 1 に記載の磁気抵抗効果素子。

5 4 3. 前記第 1 非磁性膜の厚さが 0.5 nm ~ 4 nm である、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果素子。

4 4. 前記第 1 非磁性膜が AlN を含む、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果素子。

10

4 5. 前記第 1 非磁性膜が BN を含む、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果素子。

15

4 6. 前記第 1 非磁性膜が InN を含む、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果素子。

20

4 7. 前記第 1 非磁性膜は、M を Al、B および In の内の少なくとも 1 種類の金属元素とし、N を窒素元素とし、(O) を前記窒化物中に含まれる酸素元素とすると、少なくとも M-N-(O) を含む、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果素子。

4 8. 前記第 1 非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成される、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果素子。

25

4 9. 前記第 1 非磁性膜が酸化物を更に含む、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

50. 請求の範囲49に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、  
前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより形成する第1の工程と、

5 前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、  
を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。

51. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲50に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

10

52. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、  
前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲50に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

15

53. 前記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、前記第1非磁性膜の粒界部においては主としてM-Oを含む、請求の範囲47に記載の磁気抵抗効果素子。

54. 請求の範囲53に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、  
前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

20

前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、  
を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。

55. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲54に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

25

5 6. 前記第 1 強磁性膜を形成する第 3 の工程と、  
前記第 2 強磁性膜を形成する第 4 の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲 5 4 に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

5 5 7. 前記第 1 非磁性膜は、主として M-N を含み、前記第 1 非磁性膜内に M-O が分散して含まれている、請求の範囲 4 7 に記載の磁気抵抗効果素子。

10 5 8. 請求の範囲 5 7 に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、  
前記第 1 非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第 1 の工程と、  
前記第 1 非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第 2 の工程と、  
を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。

15 5 9. 前記第 1 の工程と前記第 2 の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲 5 8 に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

6 0. 前記第 1 強磁性膜を形成する第 3 の工程と、  
前記第 2 強磁性膜を形成する第 4 の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲 5 8 に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

20 6 1. 前記第 1 非磁性膜が、M を Al、B および In の内の少なくとも 1 種類の金属元素とし、N を窒素元素とし、O を酸素元素とするとき、少なくとも 1 つの M-N 膜と少なくとも 1 つの M-O 膜とを含む、請求の範囲 4 0 に記載の磁気抵抗効果素子。

25 6 2. 請求の範囲 6 1 に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、

前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程と、

5      を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。

63.    前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲62に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

10     64.    前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、

前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、  
を更に包含する、請求の範囲62に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

65.    金属絶縁膜の製造方法であって、

15     前記金属絶縁膜は少なくとも窒化物を含み、

窒素雰囲気中において所定の金属を窒化させることにより窒化物を形成する第1の工程と、

前記窒化物を、酸素雰囲気中において酸化させる第2の工程と、  
を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

20

66.    前記所定の金属元素は、Al、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素である、請求の範囲65に記載の金属絶縁膜の製造方法。

67.    前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲65に記載の金属絶縁膜の製造方法。

25

68. 金属絶縁膜の製造方法であって、

前記金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とすると、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、

5 前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程と、

を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

10 69. 前記所定の金属元素は、Al、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素である、請求の範囲68に記載の金属絶縁膜の製造方法。

70. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲68に記載の金属絶縁膜の製造方法。

15

## 補正 の請求の範囲

[2001年3月19日(19.03.01)国際事務局受理:新しい請求の範囲71-76  
が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

68. 金属絶縁膜の製造方法であって、

前記金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とすると、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、

前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化  
5 させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化  
させることにより形成する第2の工程と、

を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

10 69. 前記所定の金属元素は、Al、BおよびInの内の少なくとも1種類の  
金属元素である、請求の範囲68に記載の金属絶縁膜の製造方法。

70. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわ  
れる、請求の範囲68に記載の金属絶縁膜の製造方法。

15 71. (追加) 金属絶縁膜であって、

Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とすると、主とし  
てM-Nを含み、前記金属絶縁膜の粒界部においては主としてM-Oを含む金属  
絶縁膜。

20 72. (追加) 金属絶縁膜であって、

Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とすると、主とし  
てM-Nを含み、前記金属絶縁膜内にM-Oが分散して含まれている、金属絶縁  
膜。

25 73. (追加) 金属絶縁膜であって、



MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とすると、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含む金属絶縁膜。

5 74. (追加) 金属絶縁膜であって、

MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とすると、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とが交互に少なくとも2層以上積層された金属絶縁膜。

10 75. (追加) 金属絶縁膜の製造方法であって、

第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に配置される前記金属絶縁膜において、

前記金属絶縁膜は少なくとも窒化物を含み、

窒素雰囲気中において所定の金属を窒化させることにより窒化物を形成する第1の工程と、

15 前記窒化物を、酸素雰囲気中において酸化させる第2の工程と、  
を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

76. (追加) 金属絶縁膜の製造方法であって、

20 第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に配置される前記金属絶縁膜において、

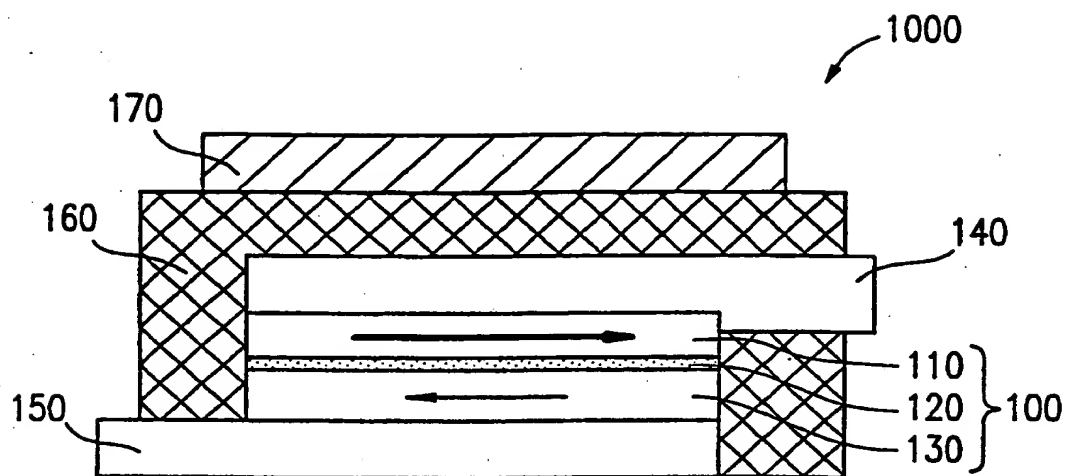
前記金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とすると、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、

25 前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

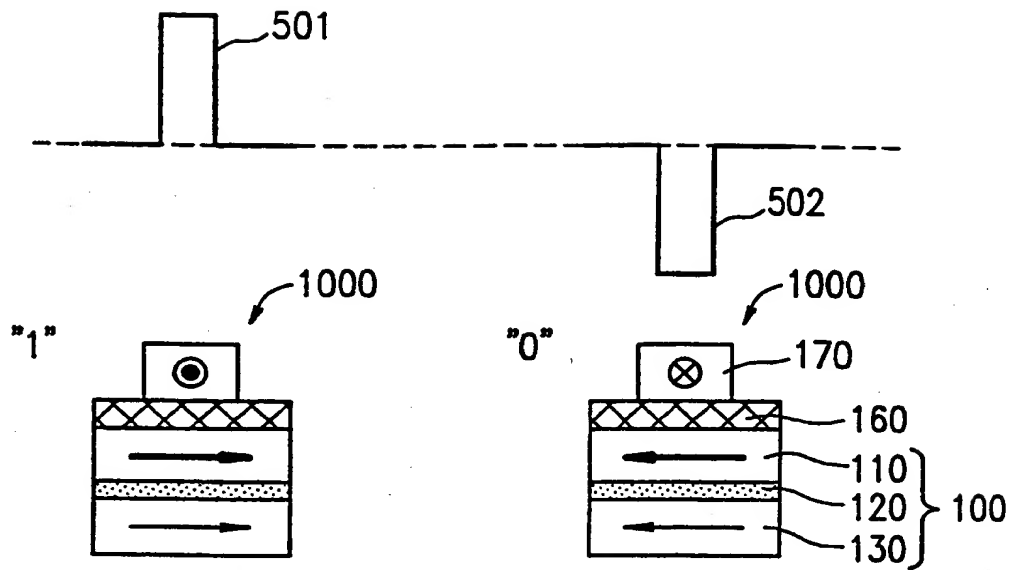
前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化

させることにより形成する第2の工程と、  
を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

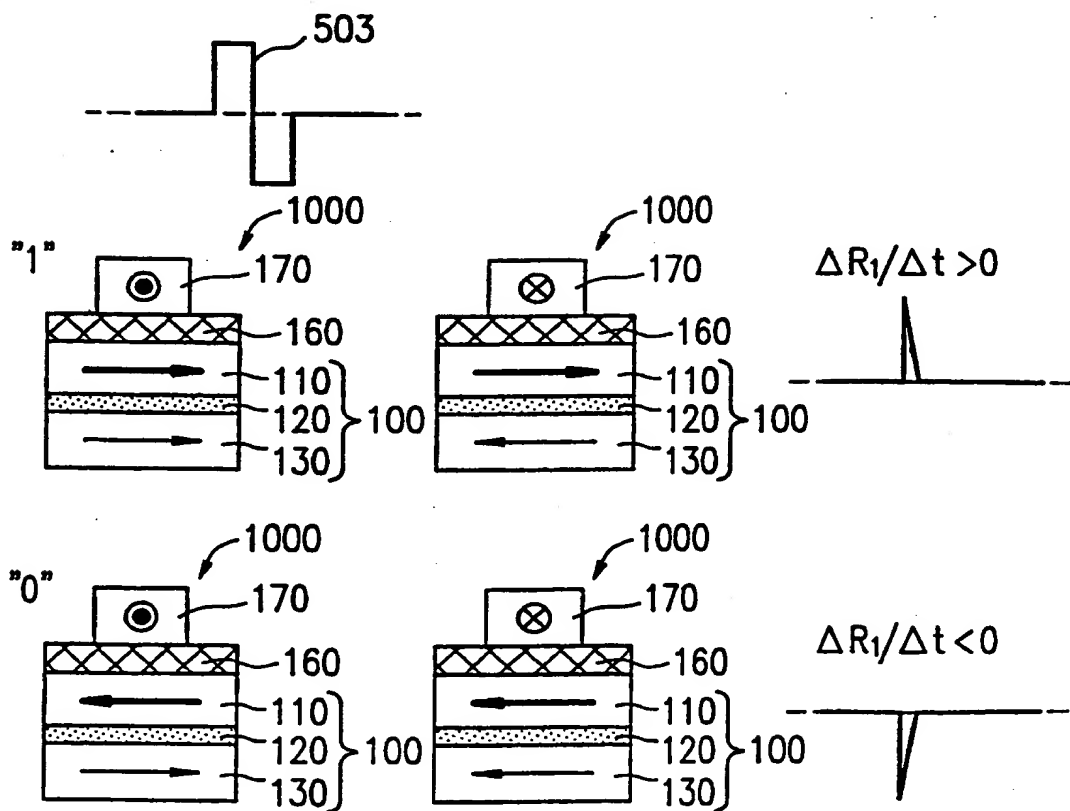
図 1



2A



2B



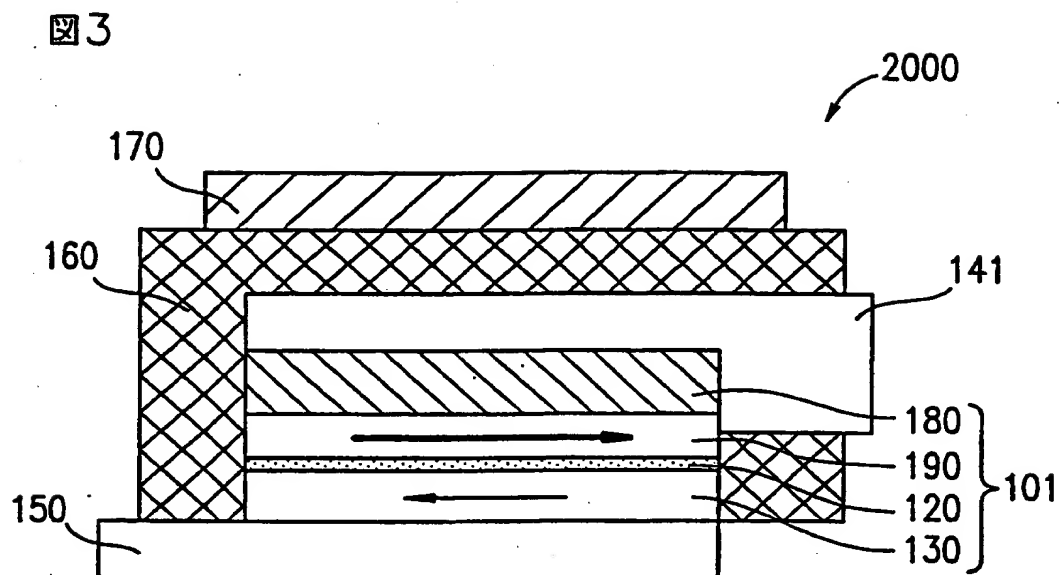


図 4A

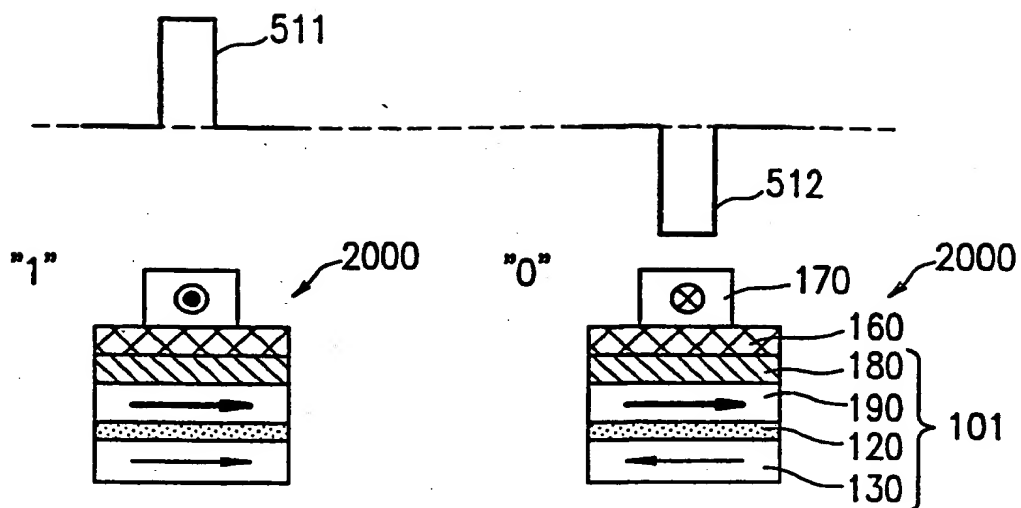


図 4B

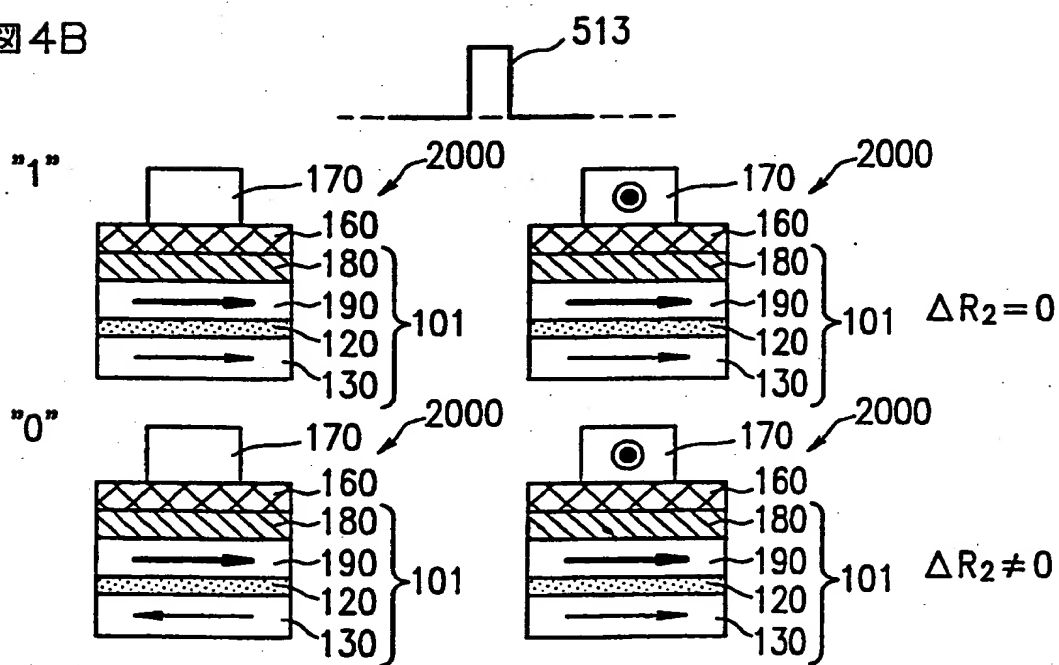


図 4C

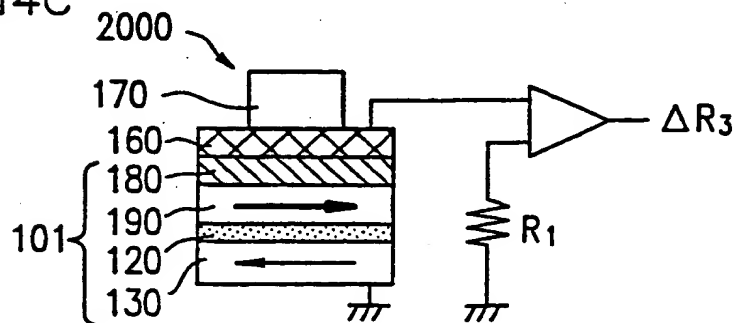


図 5A

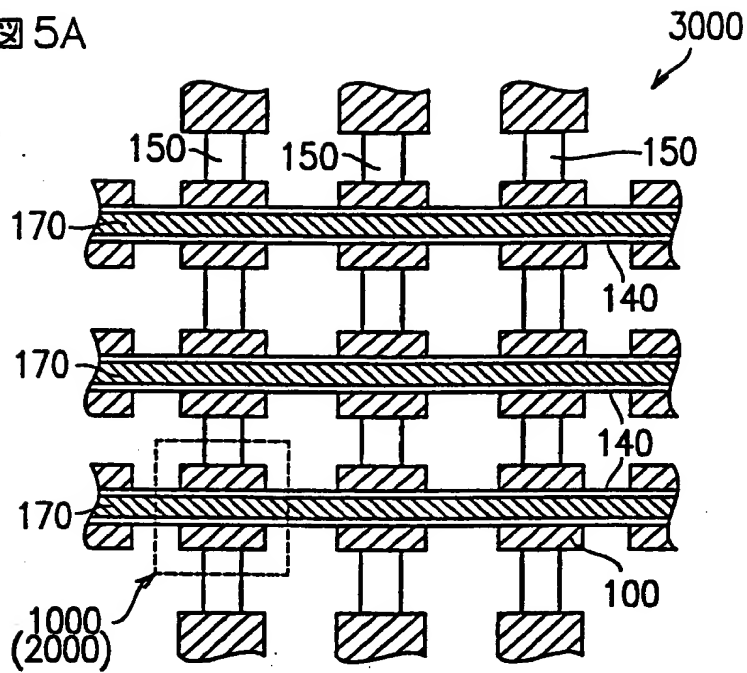


図 5B

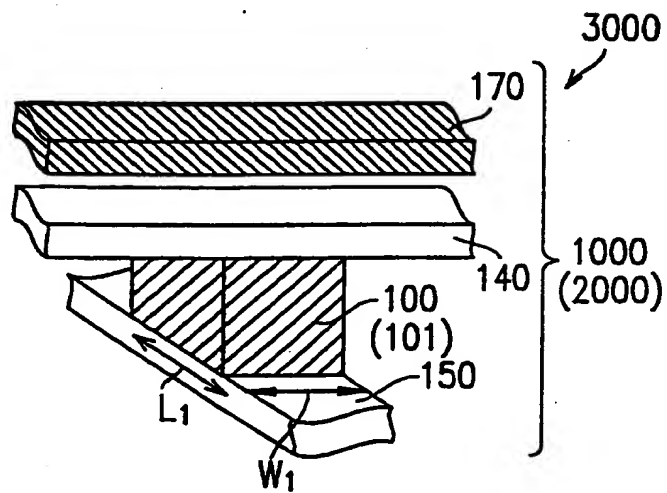


図 5C

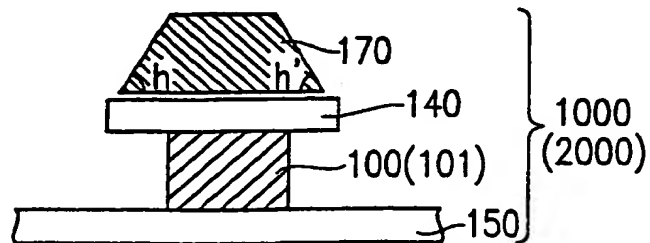


図 6A

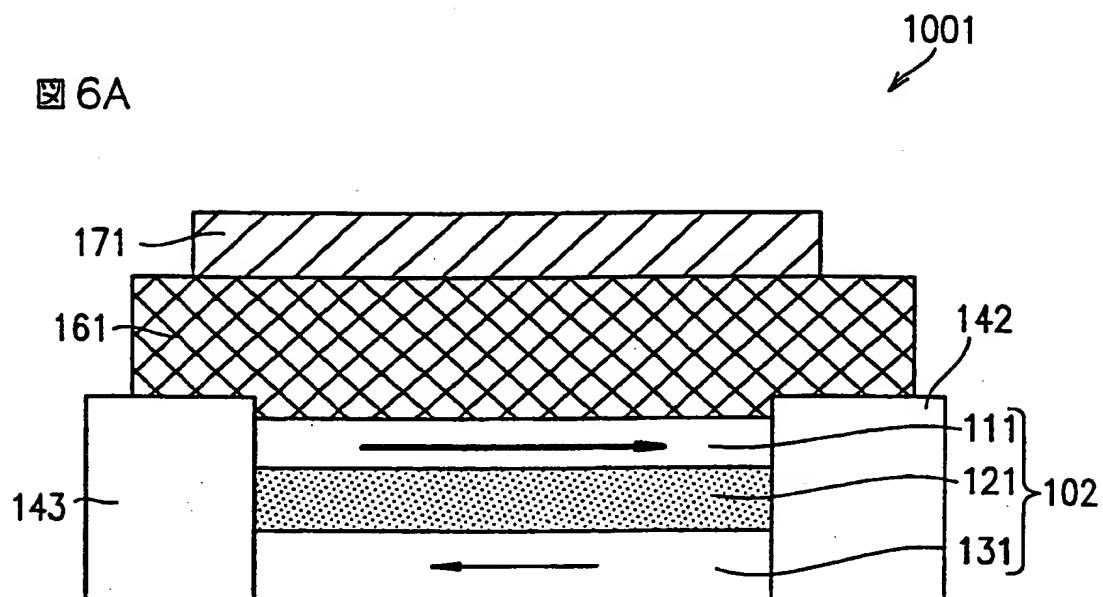


図 6B

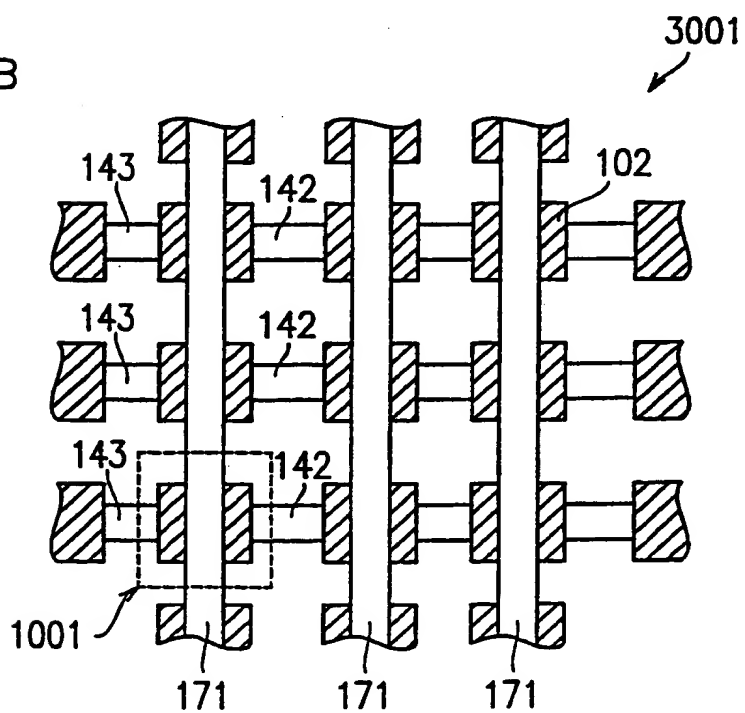




FIG 7

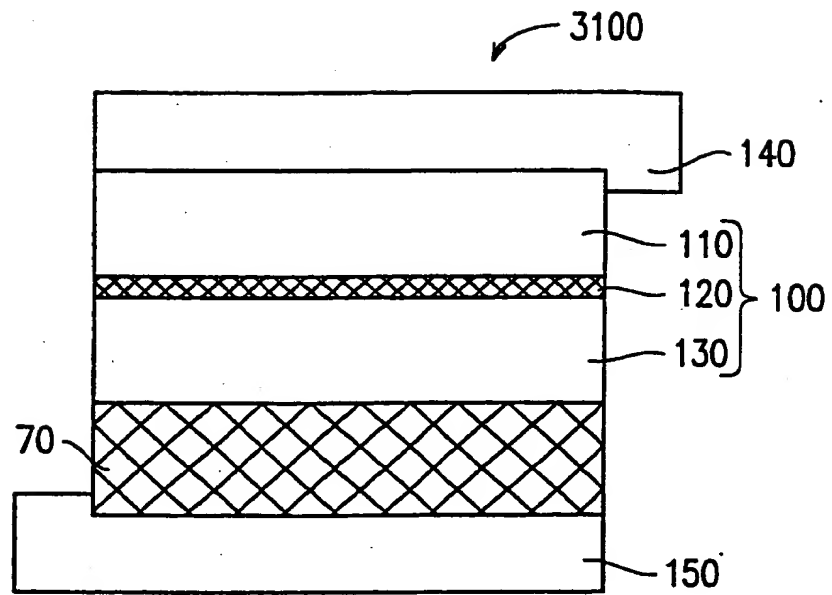


図8A

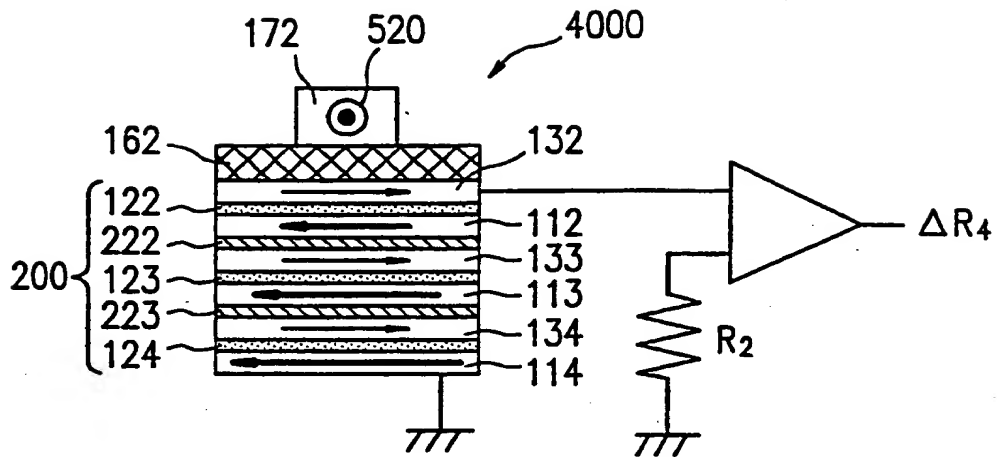


図8B

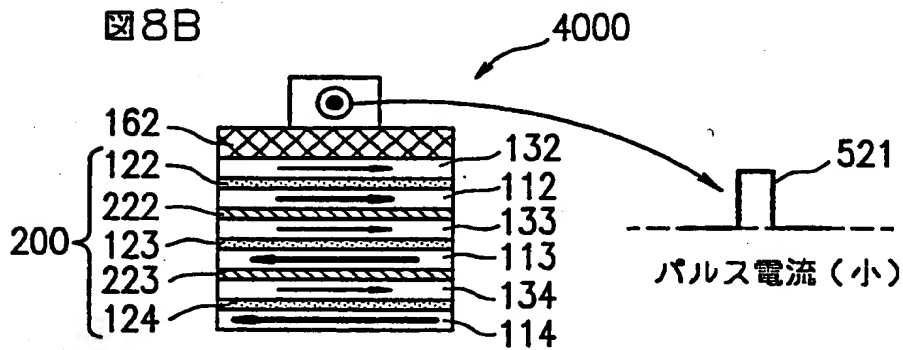


図8C

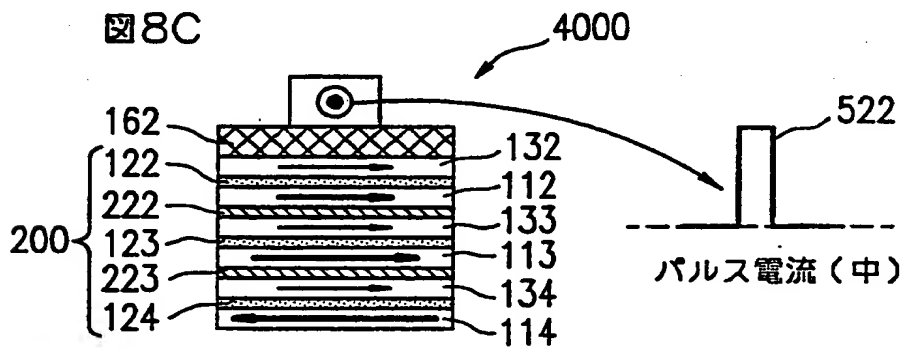


図8D

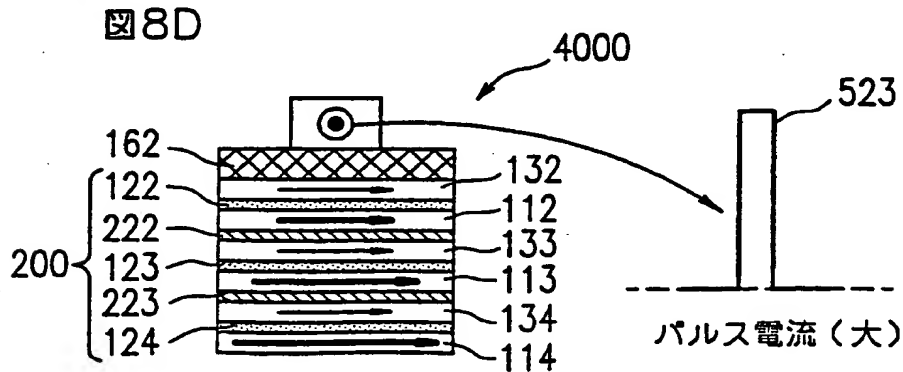


図 9A

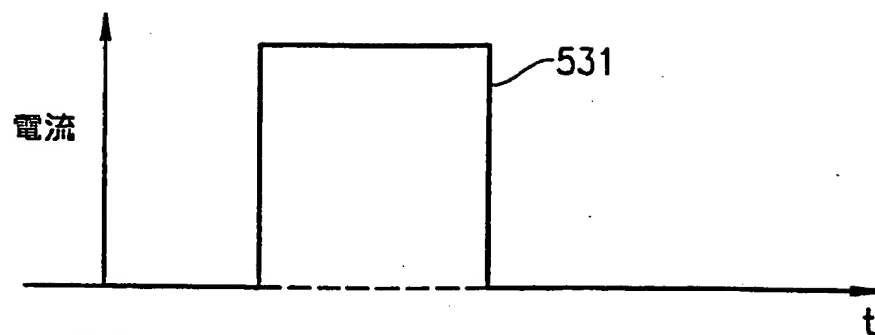


図 9B

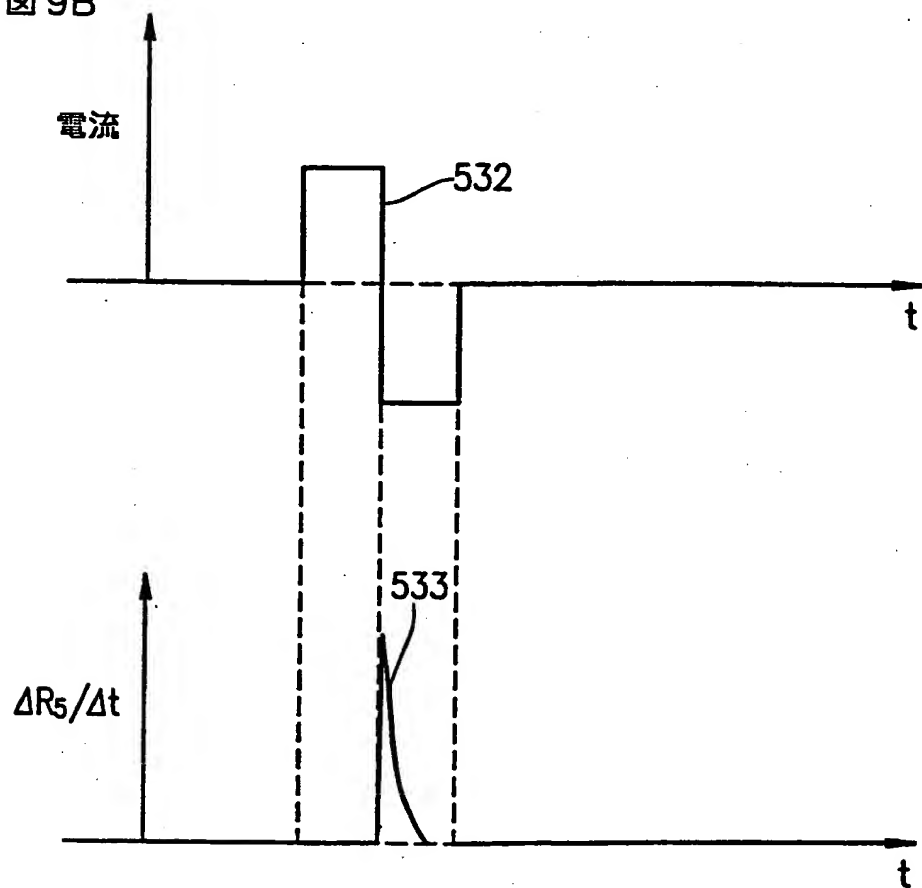


図 10A

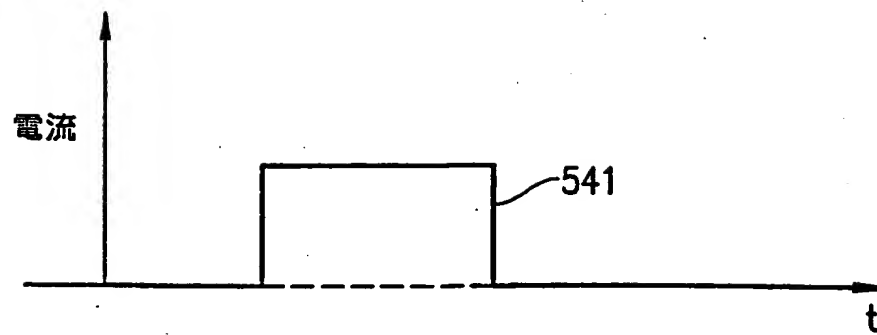


図 10B

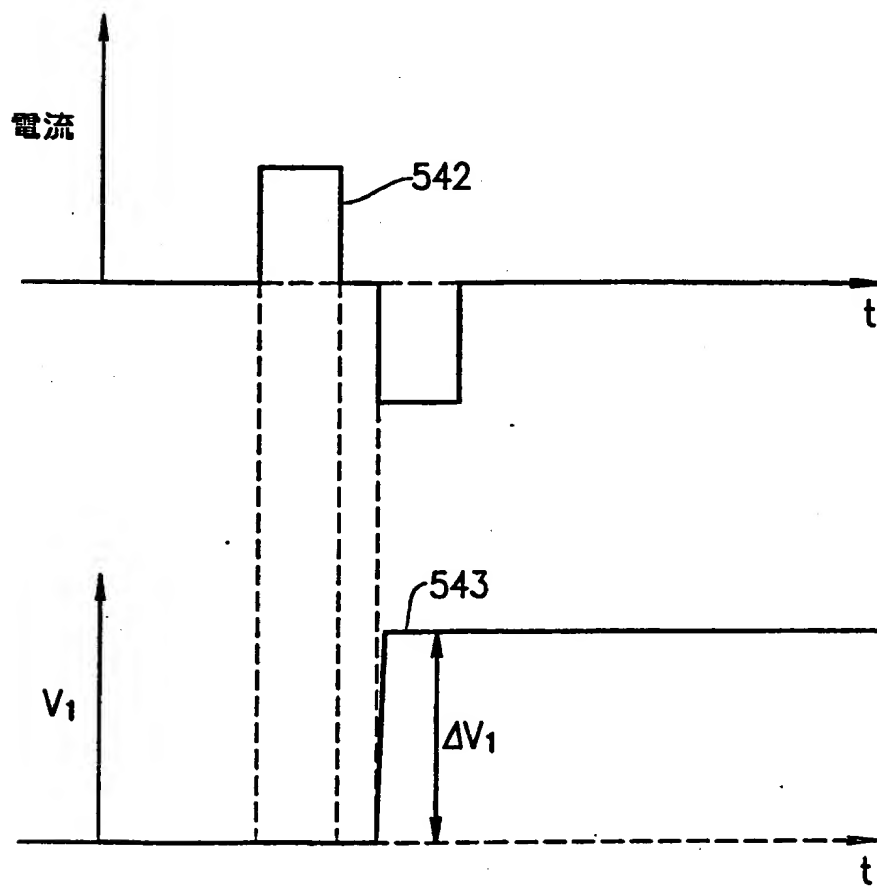
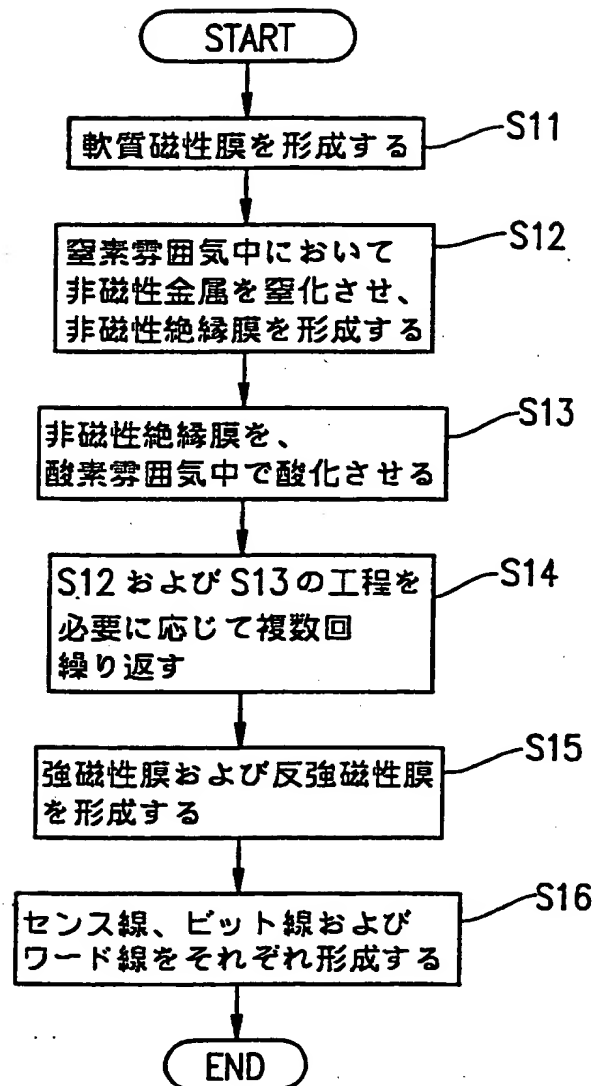


図 11



12A

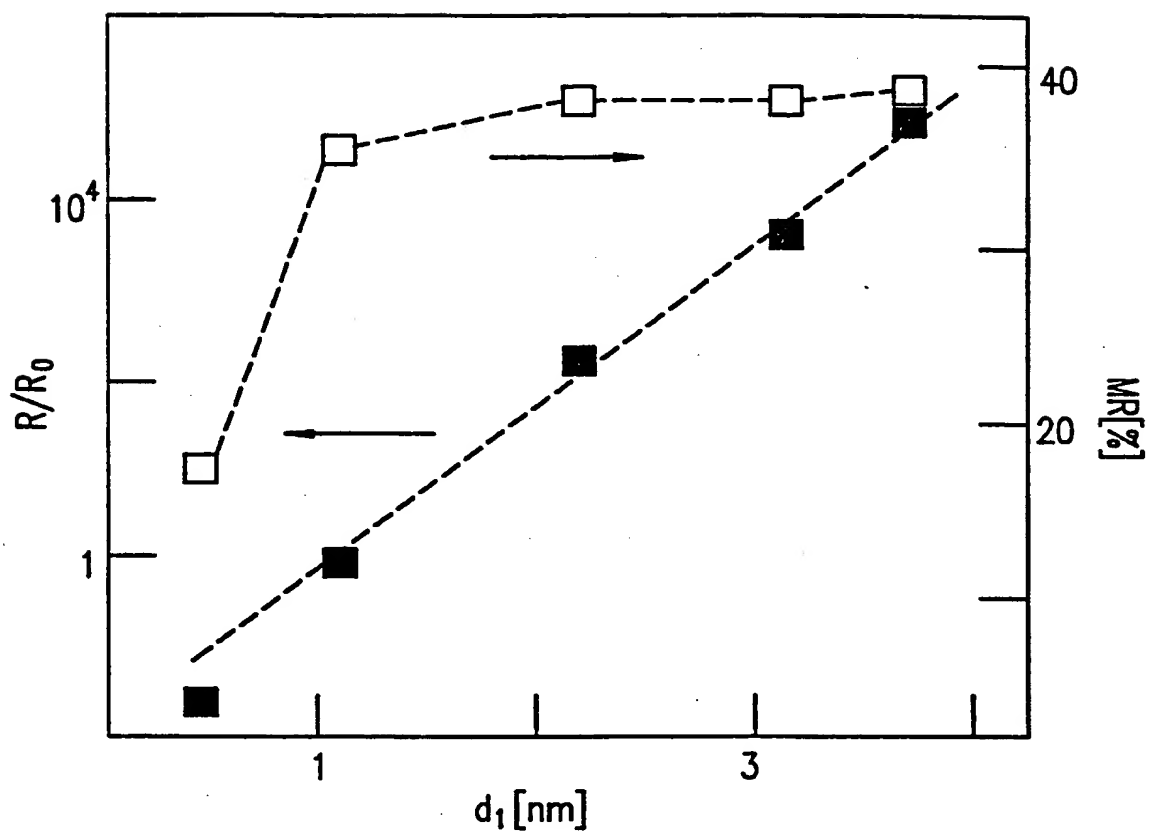
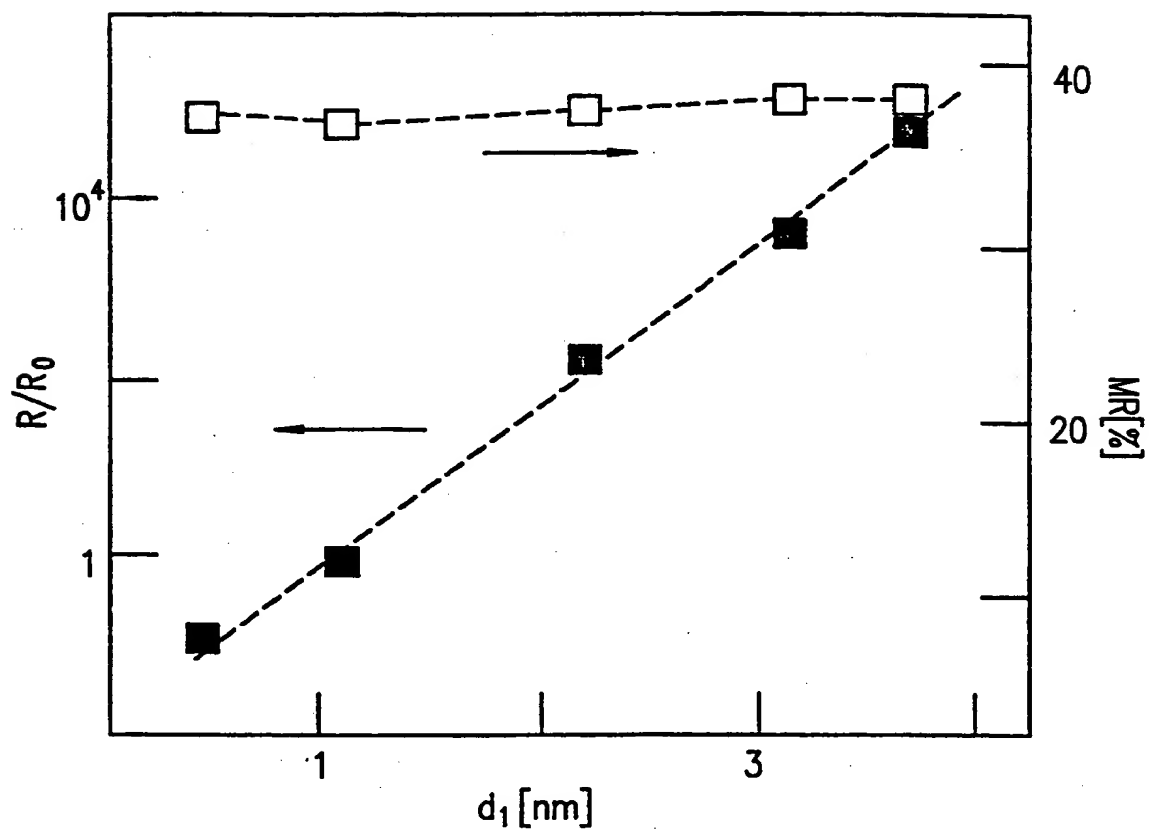
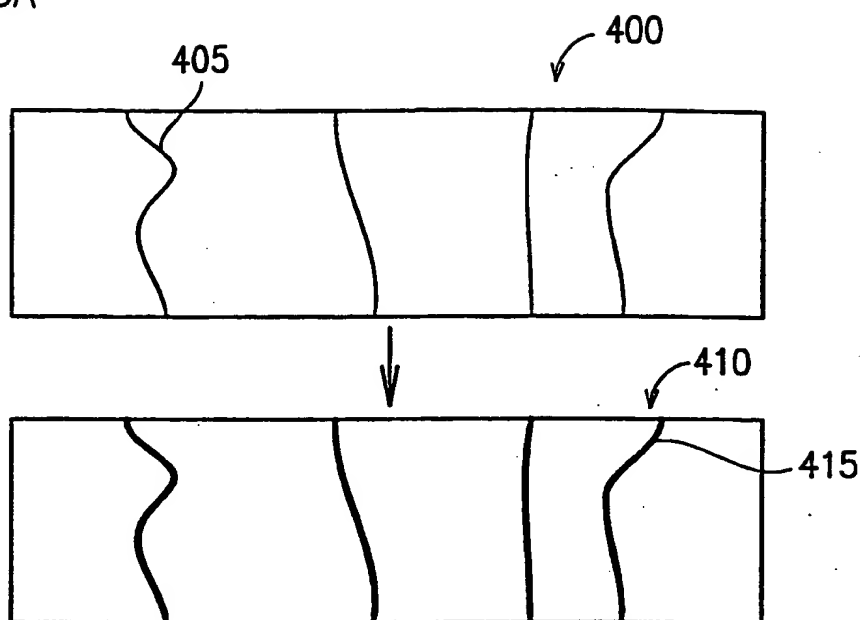


Fig. 12B



13A



13B

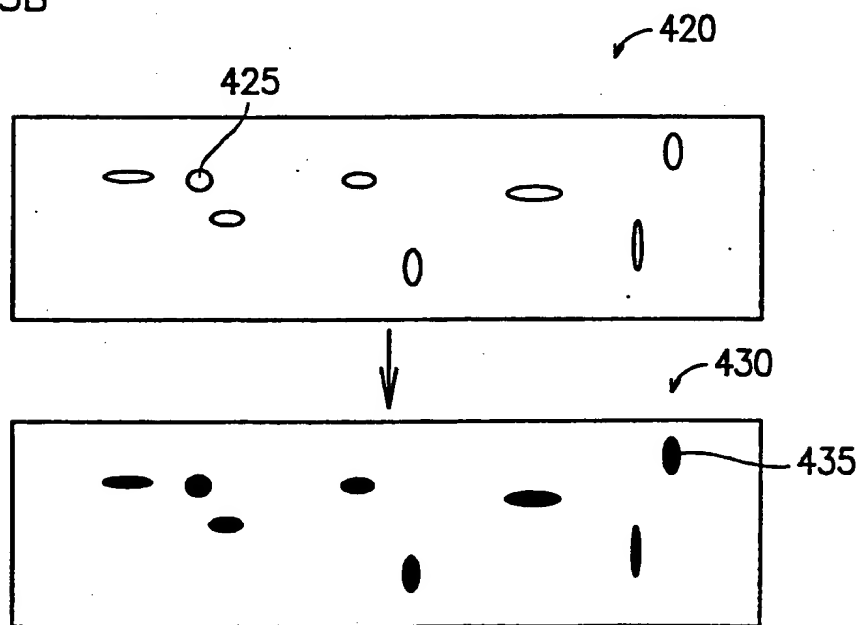
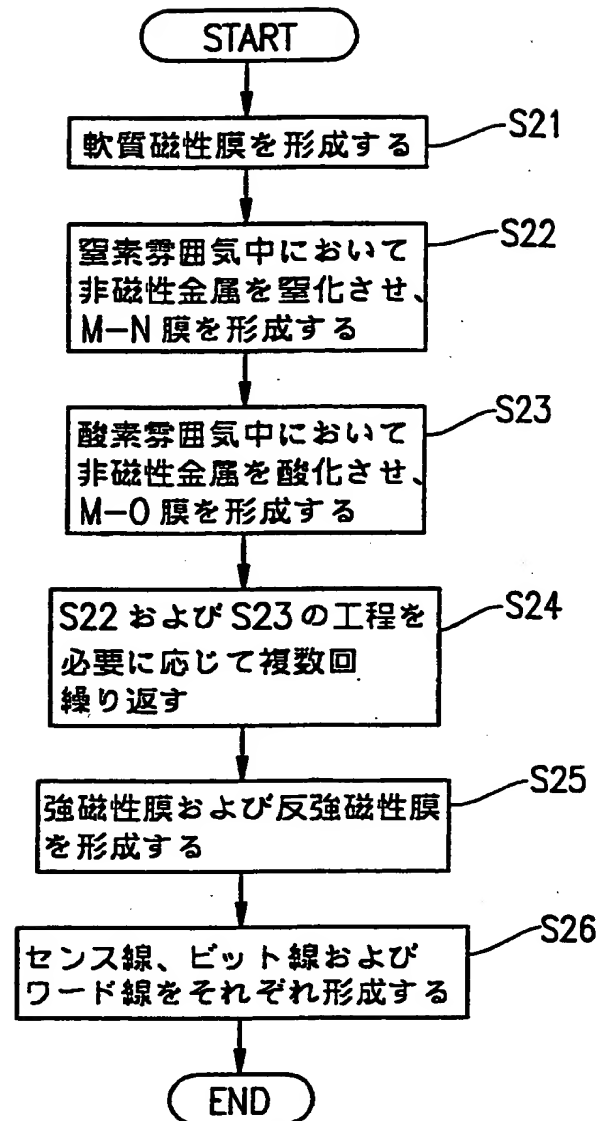
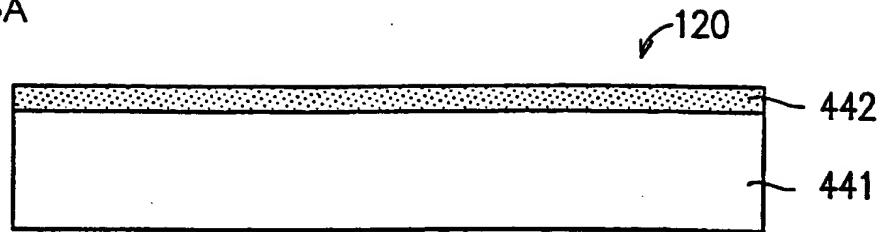




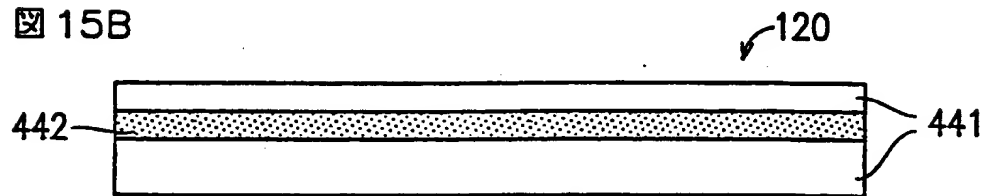
図 14



15A



15B



15C

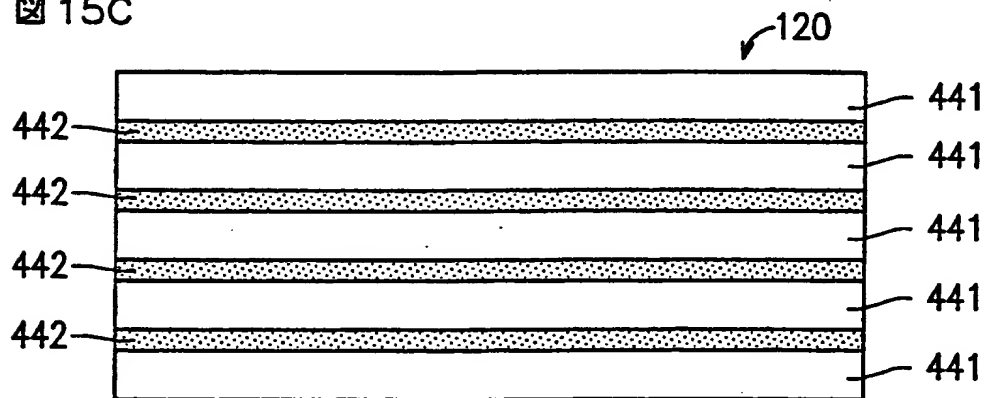


図 16A

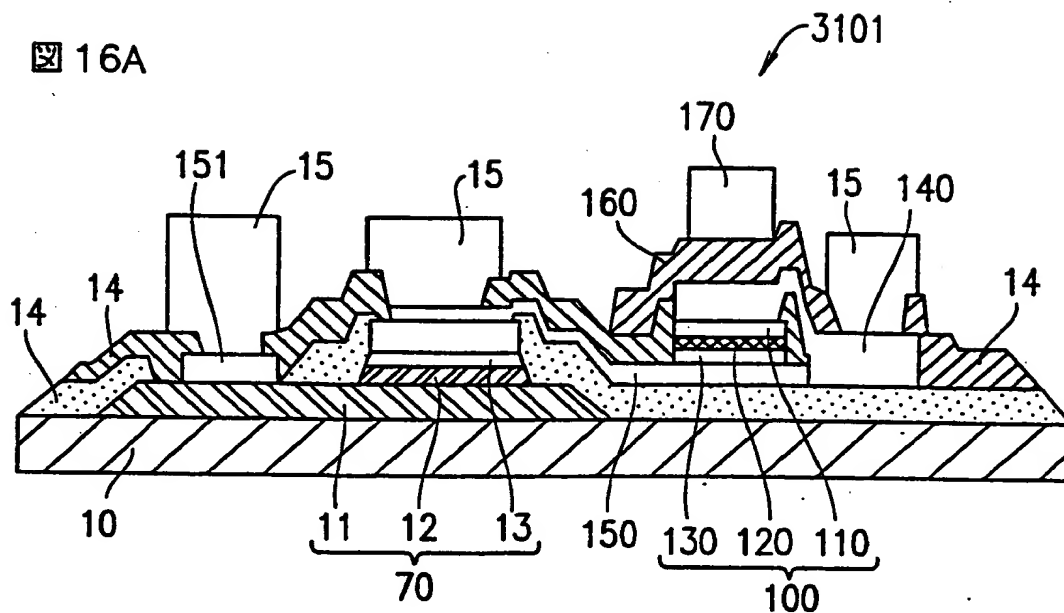


図 16B

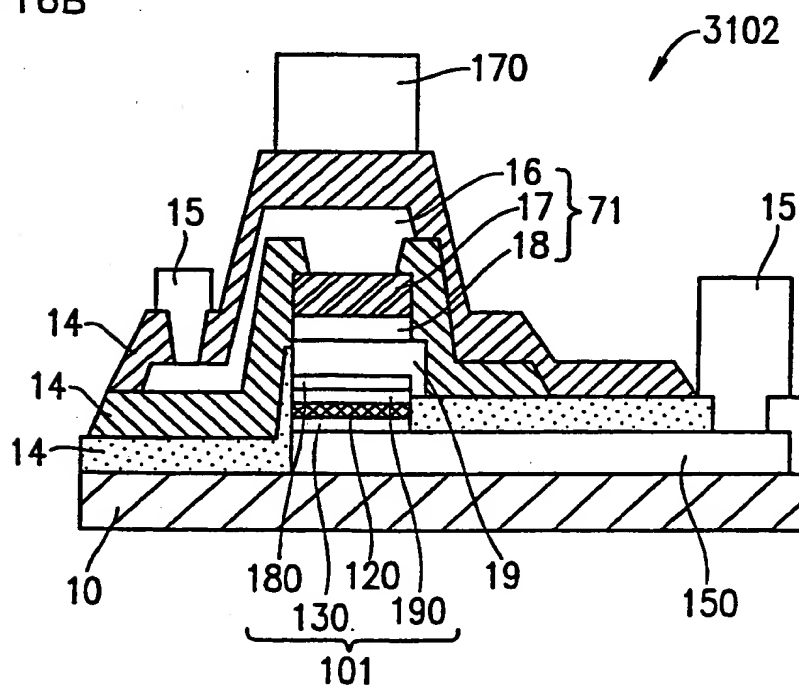


図 17

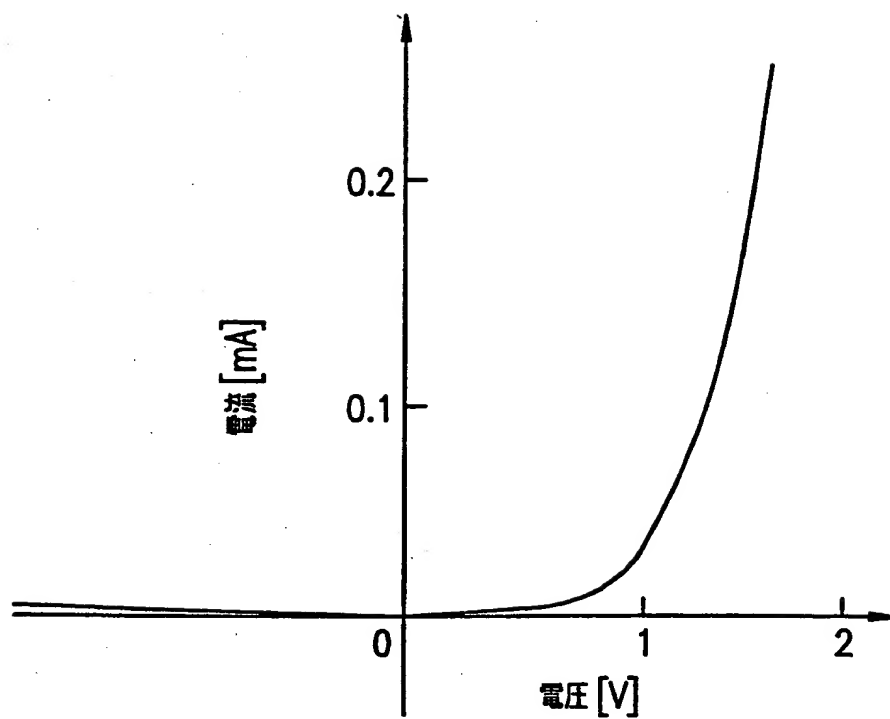


図 18A

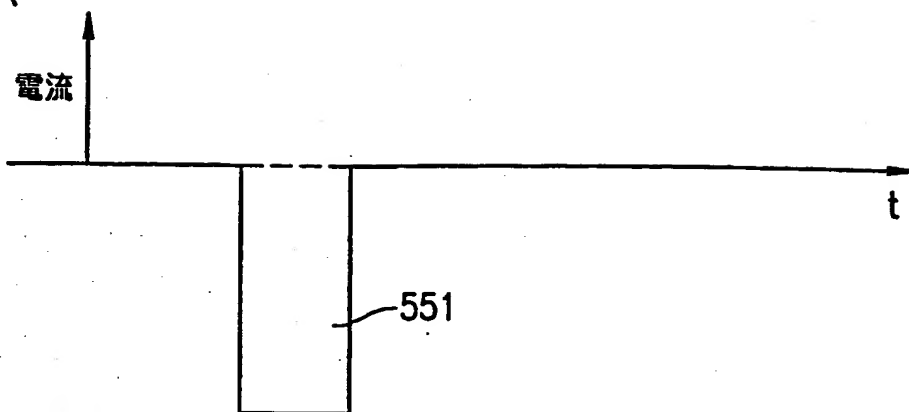


図 18B

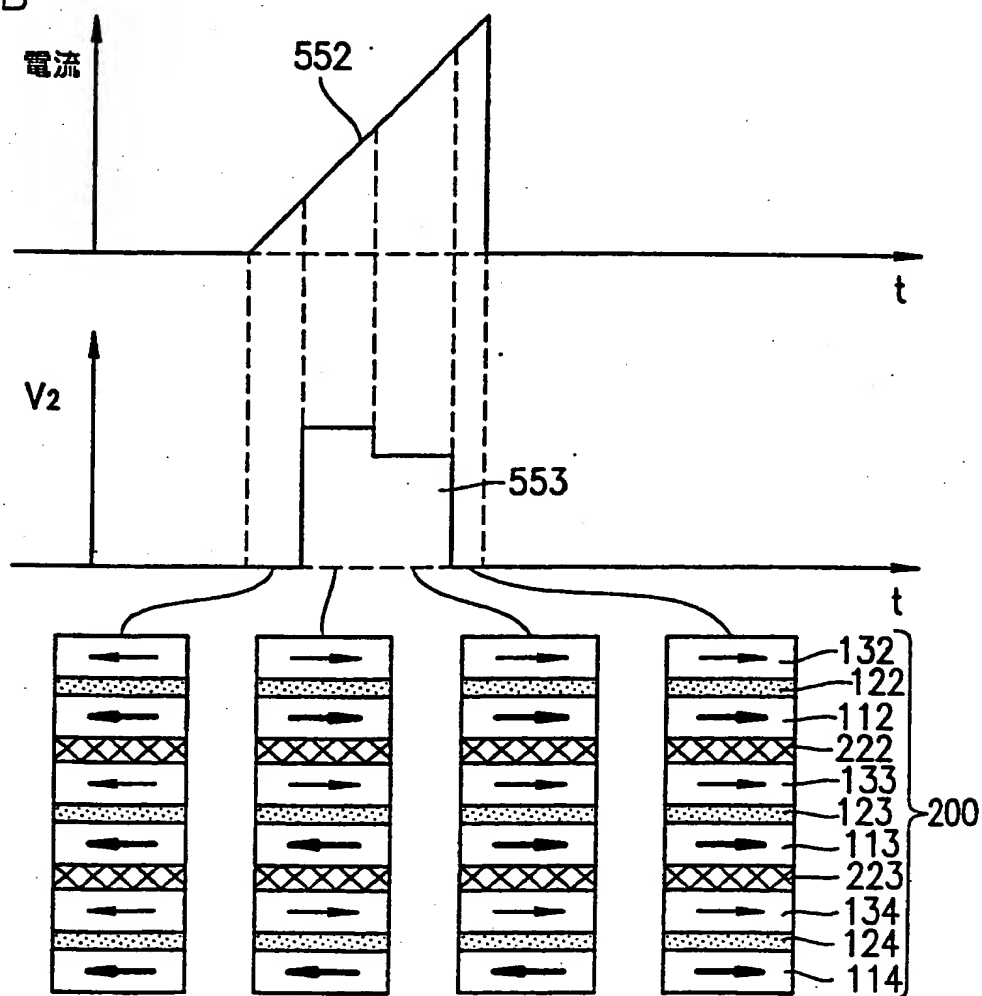


図 19A

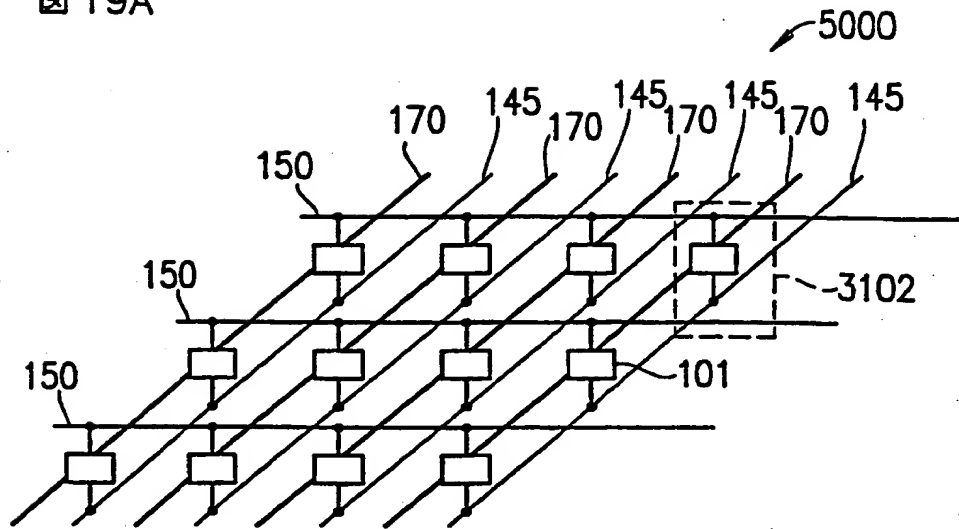
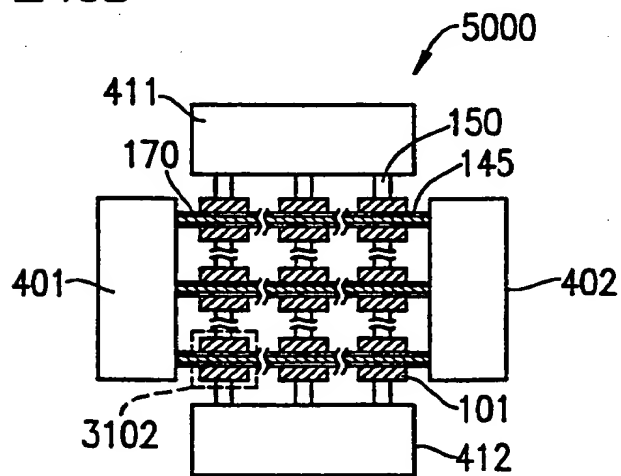
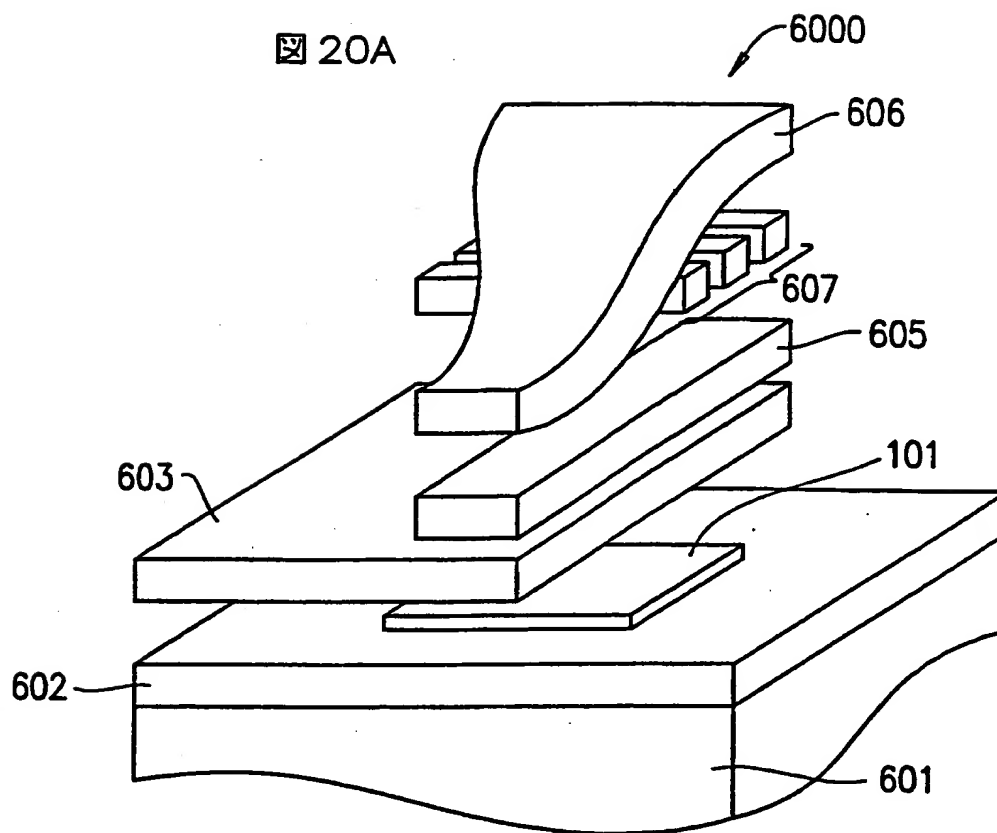


図 19B



20A



20B

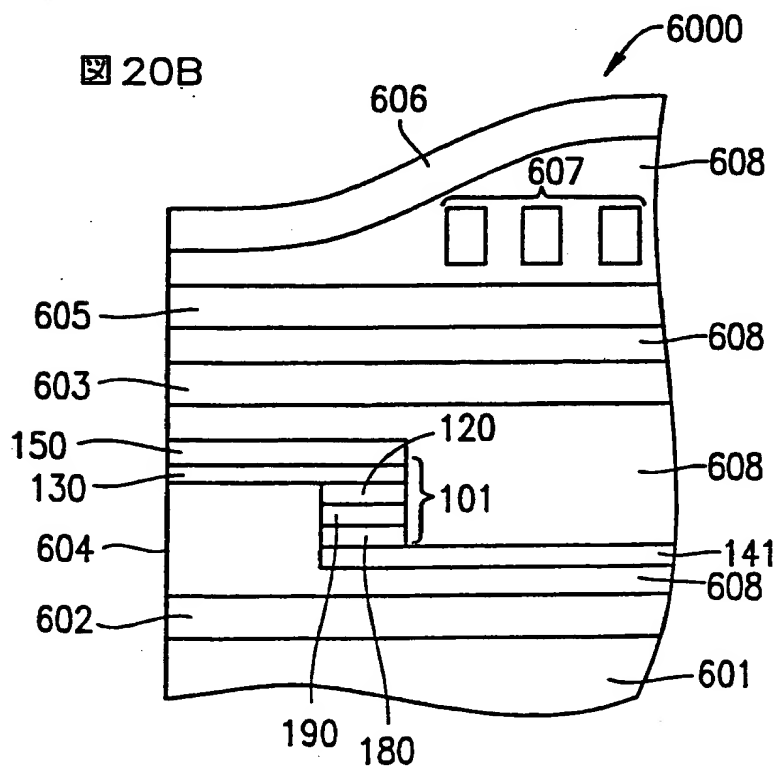


図 21A

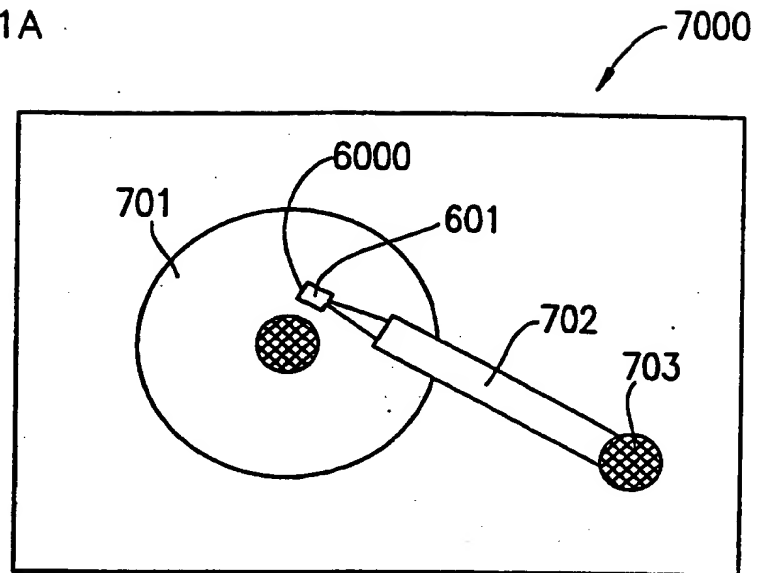
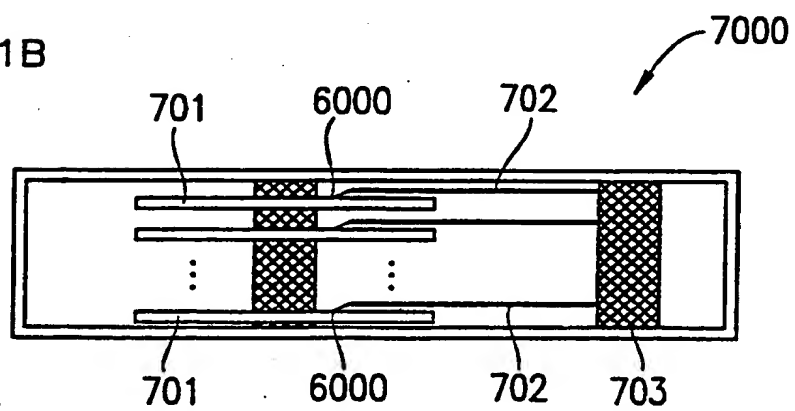


図 21B





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06587

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L43/08, 43/12  
Int.Cl<sup>7</sup> G11C11/15  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L27/105

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L43/08, 43/12  
Int.Cl<sup>7</sup> G11C11/15  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L27/105

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST FILE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
X	WO, 97/39488, A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 23 October, 1997 (23.10.97), Full text; Fig. 1 & JP, 2000-508834, A & US, 5835314, A & EP, 894342, A1	1, 6, 7, 11, 28, 40 , 43, 44, 48
X	EP, 844679, A1 (SHIMADZU CORPORATION), 27 May, 1998 (27.05.98), Full text; Fig. 4 & WO, 97/45883, A1 & US, 6077618, A & KR, 99036013, A	1, 28, 40
X	JP, 6-73526, A (Toshiba Corporation), 15 March, 1994 (15.03.94), Full text; Fig. 1 (Family: none)	65, 66, 68, 69 67, 70
P, X	EP, 959475, A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 24 November, 1999 (24.11.99), Full text; Figs. 1 to 2 & JP, 2000-187976, A & US, 6104632, A	1, 6, 7, 28, 40, 43 , 44

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 January, 2001 (16.01.01)

Date of mailing of the international search report  
23 January, 2001 (23.01.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile N .

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N .

PCT/JP00/06587

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5448515, A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA), 05 September, 1995 (05.09.95), Full text; Fig. 2 & JP, 6-302184, A	1-65
A	Z. Wang, Y. Nakamura "Quaternary giant magnetoresistance random access memory", Vol.79, No.8(1996) pp.6639-6641	29-39

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06587

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-64 relate to a magnetoresistance effect device comprising a nonmagnetic film containing a nitride, while the inventions of claims 65-70 generally relate to a method for producing a metal insulating film containing a nitride, the application of which is not limited to a magnetoresistance effect device. Therefore these groups of inventions are not united into one invention nor so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L43/08, 43/12  
 Int. Cl<sup>1</sup> G11C11/15  
 Int. Cl<sup>1</sup> H01L27/105

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L43/08, 43/12  
 Int. Cl<sup>1</sup> G11C11/15  
 Int. Cl<sup>1</sup> H01L27/105

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 JICST科学技術文献ファイル

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 97/39488, A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 23. 10月. 1997 (23. 10. 97) 全文, 第1図 & JP, 2000-508834, A & US, 5835314, A & EP, 894342, A1	1, 6, 7, 11, 28, 40, 43, 44, 48
X	EP, 844679, A1 (SHIMADZU CORPORATION) 27. 5月. 1998 (27. 05. 98) 全文, 第4図	1, 28, 40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

栗野正明

4M

9353

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& WO, 97/45883, A1 & US, 6077618, A & KR, 99036013, A	
X	JP, 6-73526, A (株式会社東芝) 15. 3月. 1994 (15. 03. 94) 全文, 第1図 (ファミリーなし)	65, 66, 68, 69
Y		67, 70
P, X	EP, 959475, A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24. 11月. 1999 (24. 11. 99) 全文, 第1-2図 & JP, 2000-187976, A & US, 610463 2, A	1, 6, 7, 28, 40, 43, 44
A	US, 5448515, A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95) 全文, 第2図 & JP, 6-302184, A	1-65
A	Z. Wang, Y. Nakamura "Quarternary giant magnetoresistance random access memory", Vol. 79, No. 8 (1996) P. 6639-6641	29-39

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-64は、非磁性膜に窒化物を含む磁気抵抗効果素子に関するものであるが、一方、請求の範囲65-70は、磁気抵抗効果素子に用いるとは限らない、窒化物を含む金属絶縁膜の製造方法一般に関するものであり、これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念の形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。